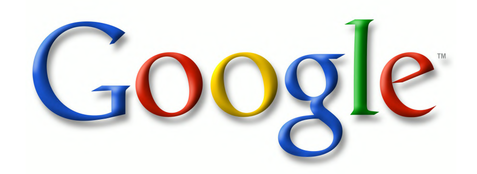
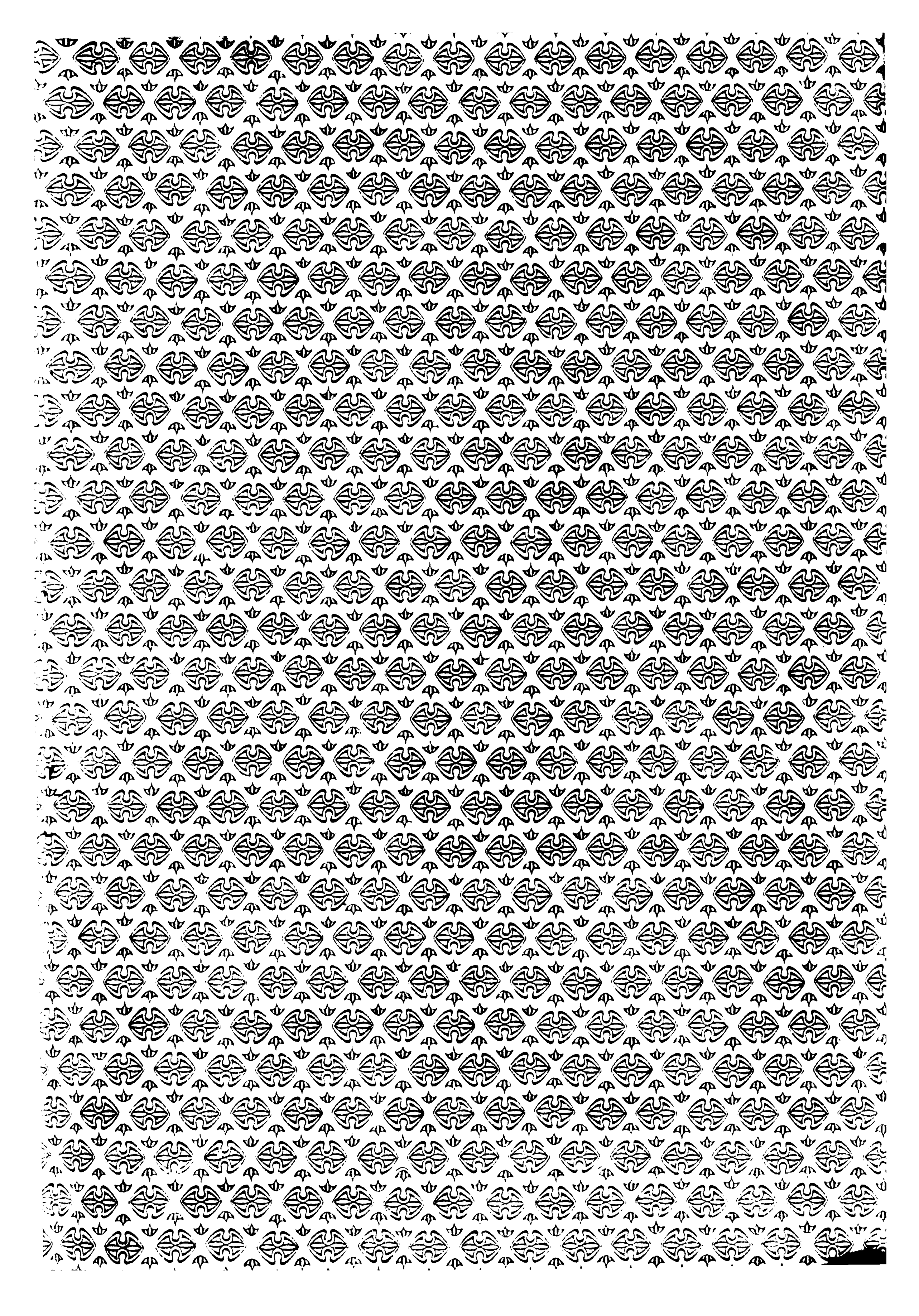



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — Dr. P. Askenasy, technischer Leiter der Akkumulatorenwerke, Liesing. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électro-chimique", Paris. — Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist", London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — H. Friberg, Ingenieur der Siemens & Halske A.G., Berlin. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — F. E. Günther, Bergingenieur, Aachen. — Dr F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. R. Hammerschmidt, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. G. Hausdorff, vereid. Chemiker, Essen. — Dr. K. Kellner, Generaldirektor, Wien. — A. Krakau, Prof. am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — C. Liebenow, Ingenieur, Berlin. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris. — A. Nettel, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor der Akt.-Ges. zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — Dr. F. Peters, Privatdocent an der Königlichen Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dipl. Chem. Dr. O. Prelinger, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — Dr. Th. Zettel, Chefchemiker von Brown-Boveri & Co., Baden

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

I. Band.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1902.

Die
Elektrolyse des Wassers

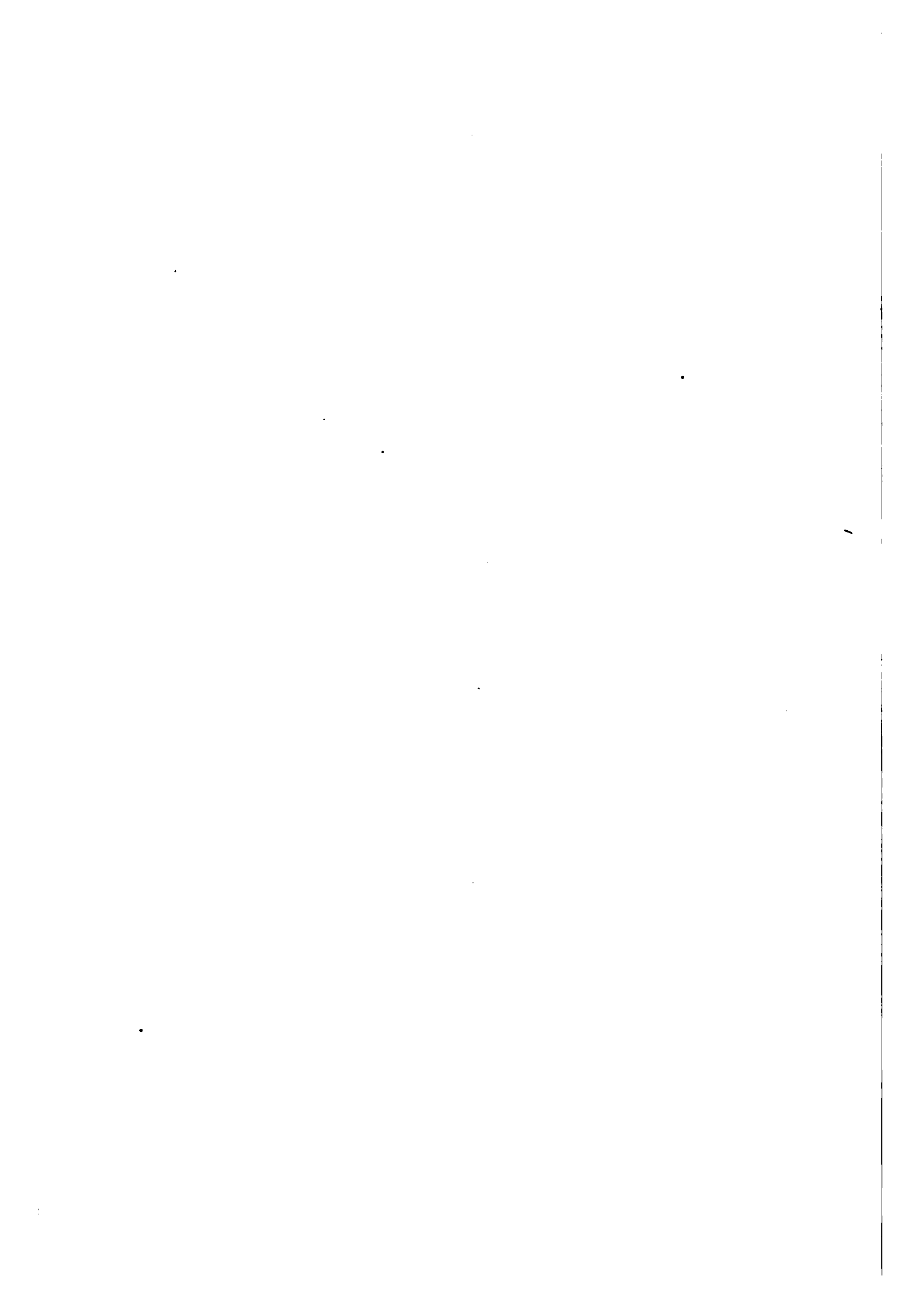
ihre Durchführung und Anwendung

von

Viktor Engelhardt,
Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

Mit 90 Figuren und 15 Tabellen im Text.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1902.



Vorwort.

Dem raschen Aufschwunge, welchen die Anwendungen elektrochemischer Verfahren in der Grossindustrie genommen haben, entsprechend, hat die Litteratur auf diesem Gebiete in dem letzten Jahrzehnte des verflossenen Jahrhunderts in achtunggebietender Weise zugenommen. Diese Litteratur ist aber trotz der Fülle der vorhandenen deutschen und fremdsprachigen Fachwerke und regelmässig erscheinenden Zeitschriften doch nahezu ausschliesslich eine von Fall zu Fall berichtende geblieben. Diejenigen Erscheinungen auf dem Büchermarkte, welche in zusammengefasster Form grössere Gebiete der angewandten Elektrochemie behandeln, sind zum grössten Teile und in erster Linie für den Studierenden bestimmt und daher allgemein gehalten. Spezialwerke über angewandte Elektrochemie, welche sich nach allen Richtungen eingehend mit ihrem Gegenstande befassen, sind, von verschwindenden Ausnahmen abgesehen, nicht vorhanden.

Dieser Mangel ist auch leicht erklärlich, wenn wir näher betrachten, in welcher Weise elektrochemische Verfahren zur Anwendung gelangen.

Wir können im grossen und ganzen, wenn wir von den elektrochemischen Stromquellen, welche eine Gruppe für sich bilden, zunächst absehen, die elektrochemischen Verfahren in zwei Hauptgruppen trennen.

Eine Reihe von Verfahren, welche wir als elektrochemische Installationsverfahren bezeichnen könnten, bezwecken, ohne Fabrikationszweige für sich allein zu bilden, in bereits bestehenden Industrien und Betrieben technische Vorteile einzuführen oder Ersparnisse in den Betriebskosten zu erreichen.

Was über solche Verfahren in der Litteratur erscheint, wird in den seltensten Fällen von dem anwendenden Industriellen veröffentlicht, sondern in der Regel von dem betreffenden Besitzer der Patente und Verfahren, welcher in den weitaus meisten Fällen mit dem Fabrikanten der für die Ausübung der Verfahren erforderlichen Maschinen und Apparate in einer Person zusammenfällt. Da es in dem Interesse des letzteren liegt, möglichst viele Anlagen einzurichten, so muss natürlich für die

entsprechende Litteratur gesorgt werden. Dieselbe bewegt sich aber in der Regel bei jeder Veröffentlichung nur um eine bestimmte Ausführungsform als solche, und erst wenn das Auftauchen anderer, auf dieselben Ziele hinsteuernden Verfahren den Wettbewerb auf dem Markte entfesselt, kommen in Veröffentlichungen, die dann meistens die Form von Streitschriften annehmen, die den Fachmann interessierenden Einzelheiten ans Tageslicht. Erst durch solche Veröffentlichungen werden Vergleiche zwischen einzelnen Verfahren desselben Gebietes möglich. Als Beispiele solcher elektrochemischer Installationsverfahren wären die elektrolytische Rübensaftreinigung, die sogenannte elektrische Bleiche, manche Anwendungen des Ozons und der elektrolytischen Wasserzersetzung, einzelne metallurgische Raffinationsprozesse u. s. w anzuführen.

Die zweite grosse Gruppe bilden die eigentlichen elektrochemischen Fabrikationsverfahren, wie die Chlor- und Alkaliindustrie, die Darstellung der Chlorate, der Carbide, die meisten metallurgischen Anwendungen der Elektrochemie u. dgl. Bei diesen Verfahren ist die Zurückhaltung in Bezug auf Veröffentlichungen eine noch viel grössere. Mit Ausnahme der Patentschriften gelangt nur sehr wenig in die Öffentlichkeit. Wie weit aber die in den Patentschriften beschriebenen Verfahren von der wirklichen Ausführung in den weitaus meisten Fällen verschieden sind, weiss wohl jeder in der Praxis thätige Elektrochemiker.

Mit der Sammlung von „Monographien über angewandte Elektrochemie“, deren erster Band hiermit der Öffentlichkeit übergeben wird, soll getrachtet werden, ausführliche und möglichst authentisches Material enthaltende Berichte über die einzelnen Gebiete der angewandten Elektrochemie zu bringen. Diese Monographien sollen keine allgemeinen Zusammenstellungen über den gegenwärtigen Stand der einzelnen Gebiete der angewandten Elektrochemie, sondern ausführliche Specialberichte sein, aus denen die gesamte historische Entwicklung ersichtlich sein wird und ein guter Überblick über die wichtigste Patentlitteratur gewonnen werden kann. Das Bestreben wird ferner auch darauf gerichtet sein, die Zurückhaltung der beteiligten Kreise nach Möglichkeit zu mildern und über kaufmännische Daten, wie Anlage- und Betriebskostenberechnungen, bestehende Anlagen, Marktverhältnisse u. dgl. so viel als möglich zu bringen.

Unsere Mitarbeiter, einerseits die in enger Berührung mit der Industrie stehenden Vertreter der Elektrochemie an den technischen Hochschulen, andererseits die mitten in der technischen Thätigkeit wirkenden praktischen Elektrochemiker lassen wohl die Hoffnung auf erfolgreiche Arbeit begründet erscheinen.

Doch nicht zu eng sollen die Grenzen sein, welche wir uns in den „Monographien über angewandte Elektrochemie“ stecken wollen.

Wie viele Arbeiten, welche aus rein theoretischem Interesse ausgeführt wurden, bergen eine reiche Quelle wertvollen Materials für die industrielle Anwendung. Wie wertvoll für den Praktiker wären andererseits ausführliche Berichte über die speziellen Arbeitsbedingungen und Produktionsverhältnisse in den verschiedenen, an der elektrochemischen Industrie beteiligten Ländern.

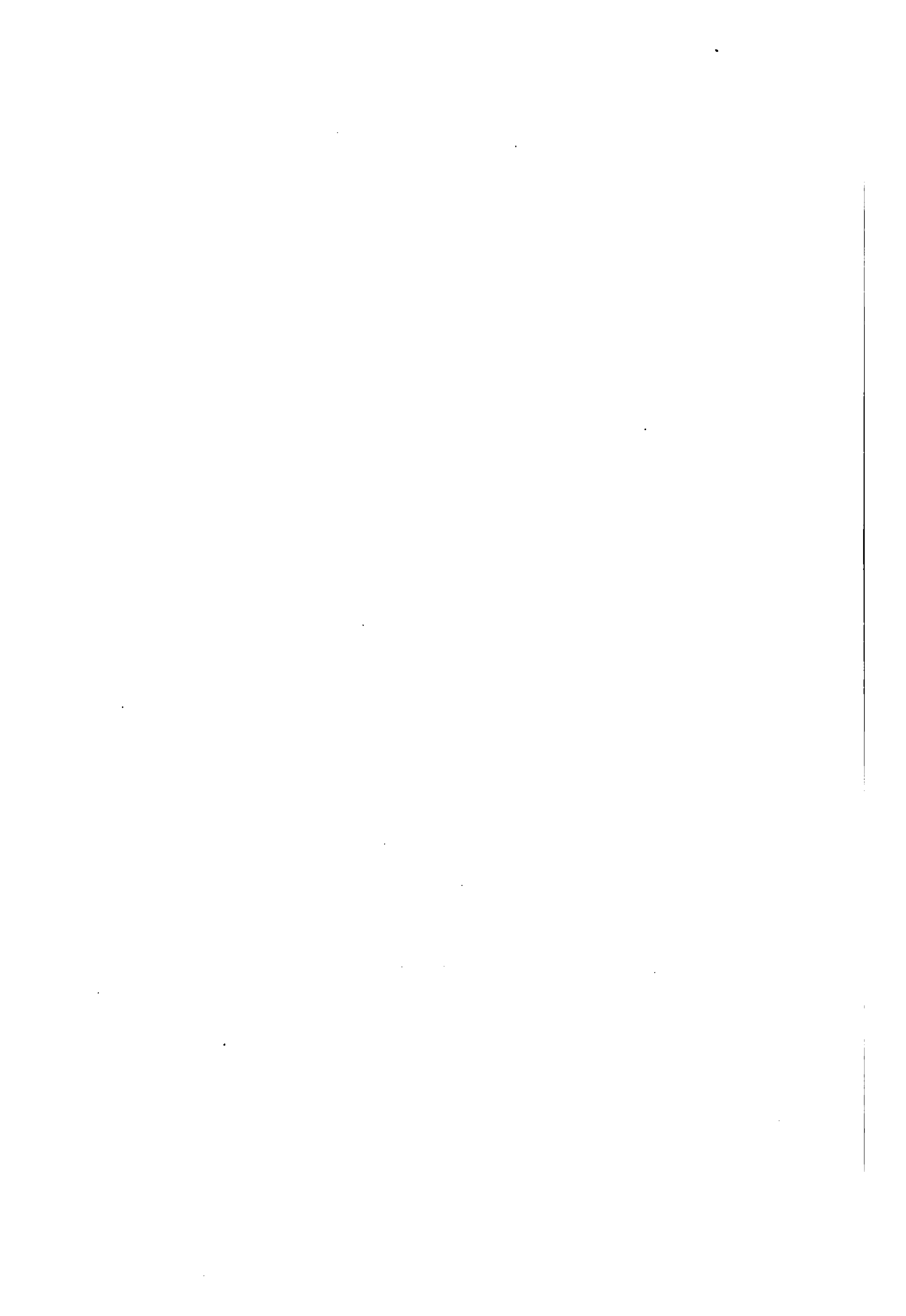
So hoffen wir mit dem Sammelwerke, dessen Herausgabe wir heute beginnen, unseren Fachgenossen ein willkommenes Hilfsmittel für ihre Arbeiten bieten zu können.

Sicher erreichen wir dieses Ziel, wenn nicht nur die engeren Mitarbeiter, sondern alle Fachgenossen uns durch Mitteilung von Erfahrungen, Bezeichnung eventueller Mängel und Unrichtigkeiten in unserem Bestreben unterstützen.

Für jede nach dieser Richtung gebotene Mitarbeit den besten Dank im voraus.

Wien, im Januar 1902.

Der Herausgeber.



Inhalt.

I. Historischer Überblick.

Einleitung.

Wenn wir die Sammlung der „Monographien über angewandte Elektrochemie" mit der Besprechung der Elektrolyse des Wassers beginnen, so geschieht dies nicht unter der Annahme, dass die diesbezüglichen Verfahren in dem Interesse, welches heute elektrochemischen Fragen vom technischen Standpunkte entgegengebracht wird, in allererster Linie stehen, sondern aus einem Gefühle der Dankbarkeit gegenüber jenen Forschern, welche sich vor heute über hundert Jahren zuerst mit den chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes beschäftigten und dieselben in der elektrolytischen Zerlegung des Wassers zuerst erkannten.

Die Entdeckung der elektrolytischen Wasserzersetzung.

Selbst die der Kenntnis der Voltaschen Säule vorausgehenden Versuche über die Zerlegung zusammengesetzter Stoffe durch den Funkenstrom haben ihre ersten unanfechtbaren Resultate in der Wasserzersetzung gefunden. — Paets van Troostwijk und Deimann teilen im Jahre 1789 in einem Briefe an de la Metherie ihre Ergebnisse mit, laut welchen sie das Wasser durch den Funkenstrom in brennbare Luft und Lebensluft zerlegten.[1])

Gelang es auch J. W. Ritter im Jahre 1798, den Zusammenhang zwischen chemischen und elektrischen Erscheinungen zu erkennen, so konnte man doch die elektrolytischen Wirkungen insolange nicht näher verfolgen, ehe nicht ein kräftigeres Mittel zu Gebote stand, als die bis zum Jahre 1800 allein bekannten einfachen Metallplattenpaare. Erst durch die Voltasche Säule wurde den Forschern der damaligen Zeit ein Hilfsmittel ausgiebigster Art geboten.[2])

Wie Ostwald in seinem klassischen Werke[3]) nachweist, sind Volta selbst die chemischen Wirkungen seiner Säule entgangen.

Ostwald schreibt hierüber: „Die recht auffälligen Oxydationserscheinungen an den Platten hat Volta ausser acht gelassen, ja aus den Versuchen, über die er berichtet, geht hervor, dass er von den Enden

1) Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre 1896, 21. — Observations sur la physique etc. **35.** 1789, 369—378. — Grens Journal der Physik **2.** 1790, 130. — Kopp, Geschichte der Chemie 1845. III, 274.

2) Philos. Trans. 1800. II, 405—431. — Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre 1896, 115.

3) Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre 1896, 129.

seiner Säule Drähte in dieselbe Wassermasse gebracht hat, so dass notwendig Elektrolyse und Gasentwicklung eintreten musste, ohne dass er, der sonst mit grösster Sorgfalt jede einzelne Erscheinung erwähnt und beschreibt, auch nur eine Andeutung macht, dass er derartiges gesehen hat, wie er dann in seiner ganzen Mitteilung von etwaigen chemischen Vorgängen, die er gesehen haben könnte, nicht die leiseste Andeutung giebt".

Ritter war wohl, wie aus den Nachforschungen Ostwalds hervorgeht, der erste, welcher die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom beobachtete.[1])

Die längste Zeit wurde die Priorität dieser Entdeckung den Engländern Nicholson und Carlisle zugeschrieben. Noch bei Kopp[2]) finden wir nachstehende Angabe: „Im Jahre 1800 machten die Engländer Nicholson und Carlisle bei einer gemeinschaftlichen Untersuchung über die Wirkungen der galvanischen Säule die Beobachtung, dass bei der Entladung der Säule durch Wasser eine Gasentwicklung aus dem letzteren stattfindet, dass das Wasser durch die Elektricität in seine Bestandteile zerlegt wird, welche beide gasförmig sich entwickeln, wofern die Leitungsdrähte, mit denen das Wasser in Berührung ist, aus nicht oxydierbarem Metall bestehen. — Es war hiermit zuerst die galvanische Elektricität als chemisches Agens bekannt".

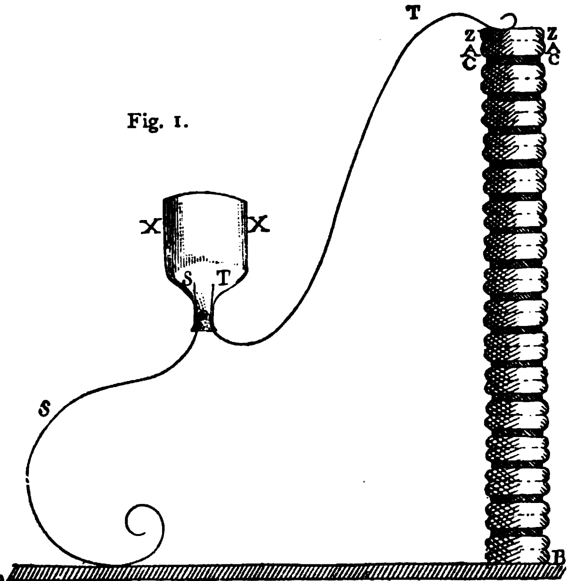


Fig. 1.

Durch die Veröffentlichungen Nicholsons[3]) wurde Landriani zur Wiederholung der Versuche angeregt und erst durch diesen kam Volta zur Kenntnis der von ihm beim Arbeiten mit seiner Säule übersehenen Erscheinungen. Des historischen Interesses halber sei

1) Ritter, Beiträge zur Kenntnis des Galvanismus 1800. **1**, 252. — Voigts Magazin für den neuest. Zust. d. Naturk. 1800. **2**, 356. — E. Hoppe, Elektrotech. Zeitschr. 1888. **9**, 36.

2) Kopp, Geschichte der Chemie 1844. II, 330.

3) Nicholsons Journal of nat. philos. 1800. **4**, 179.

die Abbildung des von Landriani gebrauchten Apparates[1]) in Fig. 1 wiedergegeben.

Eine ganze Reihe von Forschern beschäftigte sich in der Folge mit der elektrolytischen Wasserzersetzung. Das zuerst so rätselhafte Auftreten von Säuren und Basen an den Elektroden, herrührend von den geringen Verunreinigungen des für die Versuche benutzten Wassers, führte zu den Untersuchungen Davys und zur richtigen Erkenntnis dieser Erscheinungen, sowie schliesslich zur Entdeckung der Alkalimetalle. Von anderen wurden Apparate konstruiert, um die Zersetzungsprodukte getrennt aufzufangen und aus dem Verhältnis der Gasvolumina die Zusammensetzung des Wassers zu ermitteln. — Andere endlich beschäftigten sich insbesondere mit den Eigenschaften der durch die Elektrolyse entwickelten Gase. — So wie bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure ozonhaltiger Sauerstoff entweicht, wurden von manchen Forschern auch dem entwickelten Wasserstoff aktive Eigenschaften zugeschrieben. Den diesbezüglichen Arbeiten von Osann[2]), Jamin[3]), Brunner[4]), Crova[5]) wurde von de la Rive[6]) und A. Brewster[7]) entgegengetreten.

Ältere Litteratur.

Im nachstehenden sei eine Zusammenstellung der wichtigsten älteren Litteratur über die Elektrolyse des Wassers gegeben. Dieselbe ist aus dem Webbschen Verzeichnisse ausgezogen und teilweise ergänzt:

Tabelle I.

Jahr	Autor	Zeitschrift	Band	Seite
1789	Troostwijk	Journal de physique, Rozier, Paris	2	130
1797	Pearson	Philosophical Transactions of the Royal Society, London	90	188
1800	Nicholson	Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the arts, London	4	183
1801	Gautherot	Annales de chimie et physique, Paris . . .	39	203
	Gilbert	ebd. . . .	41	107
	Pfaff	Gilberts Annalen	7	363
	Cruikshank	ebd.	7	91
	Klingert	ebd.	7	349

1) Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre 1896, 132.

2) Pogg. Ann. **95**, 311; **96**, 510 (1855); **97**, 327 (1856). — J. f. pr. Chem. **92**, 20. 1864.

3) Compt. rend. 1854. **38**, 443.

4) Mitt. naturf. Gesellsch. Bern 1864. **555**, 17.

5) Mondes 1864. **5**, 210.

6) Arch. ph. nat. 1854. **25**, 275.

7) Bull. soc. chim. 1866. **8**, 23.

Jahr	Autor	Zeitschrift	Band	Seite
	Simon	Gilberts Annalen	8	22, 37
	Davy	ebd.	7	114
1803	Simon	Annales de chimie et physique, Paris . . .	45	182
1804	Wilkinson	Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the arts, London	9	243
1805	Sylvester	ebd.	10	106
1806	Grotthus	Annales de chimie et physique, Paris . . .	58	10
1807	Alemani	ebd. . . .	65	323
1808	Davy	Gilberts Annalen	28	1, 161
1811	Anderson	Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the arts, London	30	183
1812	Murray	ebd.	31	87
1830	Bonijol	Bibliothèque universelle des sciences, Genf .	1830	Okt.
1832	Bonijol	Journal of the Royal Institution of Great Britain	1	293
1837	Pouillet	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	4	785
1839	Bequerel	ebd.	8	497
	Grove	ebd.	8	802
	Jacobi	London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine	15	161
1841	Bequerel	Archives de l'électricité, Genf	1	281
1842	De la Rive	ebd.	2	468
	Pearson	Annals of Electricity, London	9	496
	Weber	Archives de l'électricité, Genf	2	661
	Wollaston	Annals of Electricity, London	9	518
1845	Millon	Archives de l'électricité, Genf	5	303
1851	Vigau	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	34	734
1852	Jamin	ebd.	38	390
	Leblanc	ebd.	38	444
1853	Kard	London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine	6	241
	Shepard	Britisch Patent Reports	1853	—
1854	Callau	London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine	7	73
	Connell	ebd.	7	426
	De la Rive	Archives des sciences physiques et naturelles, Genf	25	275
	Jamin	Comptes rendus des séances de l'académie des sciences, Paris	38	443
	Dumas	ebd.	38	444
	Foucault	Archives des sciences physiques et naturelles, Genf	25	180
	Leblanc	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	38	444

Jahr	Autor	Zeitschrift	Band	Seite
	Soret	Archives des sciences physiques et naturelles, Genf	25	175
1855	Buff	ebd.	31	198
	Buff	Annalen der Chemie u. Pharmacie, Heidelberg	93	256
	Osann	Annalen der Physik u. Chemie, Poggendorf, Berlin	95	311
			96	510
1856	Andrews	Annales de chimie et physique, Paris . . .	50	124
	De la Rive	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	42	710
	Despretz	ebd.	42	707
	Osann	Annalen der Physik u. Chemie, Poggendorf, Berlin	97	327
	Sorel	Annales de Chimie et physique, Paris. . .	45	11
	Soret	Archives des sciences physiques et naturelles, Genf	31	204
	—	Journal für praktische Chemie, Erdmann, Leipzig	67	173
1857	Breda	Annalen der Physik und Chemie, Poggendorf, Berlin	99	634
	Geuther	American Journal of science and arts, New-Haven	28	281
1858	Fonvielle	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	47	149
1859	Friedel	Annalen der Chemie und Pharmacie, Heidelberg	112	376
1861	Andrews	Journal of the Chemical Society, London . .	13	344
1864	Osann	Journal für praktische Chemie, Erdmann, Leipzig	92	20
	Brunner	Mitteilungen der naturforschenden Gesellschaft, Bern	555	17
	Crova	Mondes	5	210
1866	Brewster	Bulletin de la société chimique, Paris . . .	8	23
1867	Hofmann	ebd. . . .	10	228
1868	Bourgoin	ebd. . . .	10	206
	Rundspaden	Annalen der Chemie und Pharmacie, Heidelberg	151	306
1869	Gerland	Annalen der Physik und Chemie, Poggendorf, Berlin	137	552
	Graham	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	68	101
	—	Annalen der Physik und Chemie, Poggendorf, Berlin	136	317
				1069
1870	Hittorf	ebd.	106	348
	Rundspaden	Quarterly Journal of Science, Crookes, London	7	138
1872	Blanc	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris	75	537
1873	Bequerel	ebd.	77	—

Jahr	Autor	Zeitschrift	Band	Seite
	Le Blanc	Transactions of the Chemical Society, London	26	242
1876	Gladstone	Journal of the Chemical Society, London . .	1876	152
1877	Berthelot	Annales de Chimie et physique, Paris . . .	14	361
1878	Exner	Sitzungsberichte der naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien	77	655
1879	Schoene	Journal of the Chemical Society, London . .	36	878

In den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts begann man die technische Verwertung der Elektrolyse des Wassers in Angriff zu nehmen und kommen wir hiermit zur Besprechung des eigentlichen Inhaltes der vorliegenden Veröffentlichung.

II. Die Konstanten der elektrolytischen Wasserzersetzung.

Chemische und elektrochemische Konstanten.

Behufs leichteren Vergleiches der Ausbeuten der später zur Besprechung kommenden Verfahren wollen wir hier kurz die chemischen und elektrochemischen Konstanten der für unseren Gegenstand in Frage kommenden Produkte der Elektrolyse, des Sauerstoffes und Wasserstoffes, respektive des Knallgases zusammenstellen.

A. Sauerstoff.

A. Sauerstoff.

Atomgewicht 16,
Molekulargewicht 32,
Spezifisches Gewicht 1,10563,
1 l Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck = 1,43028 g,
1 g Sauerstoff = 699 ccm,
1 Coulomb entwickelt 0,0829 mg = 0,058 ccm,
1 Ampèrestunde entwickelt 0,298 g = 208,8 ccm.

B. Wasserstoff.

B. Wasserstoff.

Atomgewicht 1,
Molekulargewicht 2,
Spezifisches Gewicht 0,06926,
1 l Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck = 0,089578 g,
1 g Wasserstoff = 11,1636 l,
1 Coulomb entwickelt 0,0104 mg = 0,116 ccm,
1 Ampèrestunde entwickelt 0,037 g = 417,6 ccm.

C. Knallgas. C. Knallgas.

Spezifisches Gewicht 0,41468,

1 l Knallgas bei 0^0 und 760 mm Druck = 0,53614 g,

1 g Knallgas = 1865 ccm,

1 Coulomb entwickelt 0,0933 mg = 0,174 ccm,

1 Ampèrestunde entwickelt 0,335 gr = 626,4 ccm.

Zersetzungsspannung.

Einen für technische Zwecke genügenden, annähernden Aufschluss über die bei der Elektrolyse des Wassers erforderliche Zersetzungsspannung erhalten wir durch die Thomsonsche Regel, welche von der Voraussetzung ausgeht, dass die Bildungswärme der für die Zersetzung erforderlichen Energie, also in unserem Falle der elektrischen Energie gleich sein müsse.

Da die Wärmetönung des Wassers 68400 Kalorien beträgt und ein Volt-Coulomb = $4,18 \times 10^7$ Erg = 0,2394 Kalorien ist, so sind zur Elektrolyse eines Grammmoleküls Wasser erforderlich:

$$\frac{68400}{0,2394} = 285714 \text{ Volt-Coulomb.}$$

Da bei der Zerlegung eines Grammmoleküls Wasser an der Kathode 2 Grammäquivalente Wasserstoff frei werden, die auf Grund des Faradayschen Gesetzes 2×96540 Coulomb benötigen, so beträgt die erforderliche Zersetzungsspannung:

$$\frac{285714 \text{ Volt-Coulomb}}{2 \times 96540 \text{ Coulomb}} = 1,48 \text{ oder rund } \mathbf{1,5} \text{ Volt.}$$

Die ersten theoretischen Arbeiten über die zur Wasserzersetzung erforderliche elektromotorische Kraft rühren von Helmholtz[1]) her, der nach verschiedenen Methoden hierfür 1,6447 und 1,783 Volt fand. Experimentell bestimmte Le Blanc den Zersetzungspunkt des Wassers zu 1,67 Volt als diejenige elektromotorische Kraft, bei welcher dauernder Stromdurchgang eintritt. Glaser wiederholte die Versuche Le Blancs, insbesondere um den Widerspruch aufzuklären, welcher insofern bestand, als die Wasserstoff-Sauerstoffkette nur 1,08 Volt liefert. Glaser fand bei dieser letzteren Spannung auch thatsächlich einen Knick in der Zersetzungskurve, führt denselben auf die Abscheidung doppelt geladener Sauerstoffionen zurück und erklärt hierdurch auch den Widerspruch mit der Gaskette. Im übrigen sei auf die Originalarbeit verwiesen.[2]) Als Hauptresultat eines Teiles dieser Arbeit stellt Glaser den Satz auf, dass die Wasserzersetzung, wenn sie prinzipiell auch primär erfolgen kann, in

1) Ges. Abh. III, 92 und 267.

2) Zeitschr. für Elektrochem. 1897—1898, 374. Siehe auch Caspari: Über Wasserstoffentwicklung, Zeitschr. für Elektrochem. 1899—1900, 37.

Wirklichkeit wohl bei einigermassen beträchtlichen Strömen vorwiegend sekundär erfolgt.

Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeit des Wassers ist nach den Arbeiten von Kohlrausch[1]) eine sehr geringe und wird für reines destilliertes Wasser für eine Säule von 1 m Länge mit 1 □mm Querschnitt bei 18° C. und auf Quecksilber bezogen mit $0{,}04 \cdot 10^{-10}$ angegeben.

Es muss also für alle praktischen Anwendungen der elektrolytischen Wasserzersetzung das Wasser erst leitend gemacht werden. Hierzu werden sowohl Säuren, als Basen verwendet. Eine Tabelle mit Angaben über Widerstand und Leitfähigkeit der bei der technischen Wasserelektrolyse in Betracht kommenden Elektrolyte, also der Schwefelsäure, der Ätzalkalien und der Alkalikarbonate ist im Anhange enthalten. Graphische Darstellungen über den Zusammenhang zwischen Widerstand des Elektrolyten und der Konzentration bringt M. U. Schoop.[2])

III. Übersicht der Verfahren.

So verlockend und in mancher Beziehung auch gerechtfertigt es wäre, die verschiedenen Apparate und Verfahren zur elektrolytischen Wasserzersetzung in chronologischer Reihenfolge zu besprechen, so würde hierbei doch der unausbleibliche Übelstand auftreten, dass Apparate ganz verschiedenen Grundgedankens in nächste Nachbarschaft kämen. Hierdurch dürfte wohl die Übersichtlichkeit leiden.

Es soll daher im nachstehenden die Besprechung nach Verfahrengruppen erfolgen und eine chronologische Zusammenstellung am Schlusse dieses Abschnittes in tabellarischer Form gegeben werden.

Die Verteilung auf Gruppen dürfte sich am zweckmässigsten in nachfolgender Weise durchführen lassen:

Einteilung der Verfahren.

A. Verfahren und Apparate zur getrennten Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff

- a) mit porösen Diaphragmen aus nichtleitendem Material;
- b) mit vollen, nicht leitenden Scheidewänden,
  - α) für Unterrichts- und Laboratoriumszwecke,
  - β) für technische Zwecke;
- c) mit vollen oder durchbrochenen, leitenden Scheidewänden.

---

1) Kohlrausch, Zeitschr. f. physik. Chemie 1894, **14**, 317.

2) Die industrielle Elektrolyse des Wassers 1901, 113.

B. Verfahren und Apparate ohne Trennung der Gase (Knallgaserzeugung)

α) für Unterrichts- und Laboratoriumszwecke (Voltameter),
β) für technische Zwecke.

C. Verfahren zur blossen Sauerstoffentwicklung

a) durch Depolarisation an der Kathode,
b) durch Metallfällung an der Kathode.

A. Verfahren und Apparate zur getrennten Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff.

a) Mit porösen Diaphragmen aus nichtleitendem Material.

Mitte der achtziger Jahre begann man, eine industrielle Verwertung der elektrolytischen Wasserzersetzung in Erwägung zu ziehen und griff zunächst zur Verwendung poröser Diaphragmen.

Verfahren d'Arsonval 1885.

In den Jahren 1885—1887 benützte d'Arsonval[1]) in seinen medizinischen Vorlesungen am Collège de France elektrolytische Apparate zur Herstellung reinen Sauerstoffs und wandte denselben bei seinen Versuchen über die Atmung im geschlossenen Raume an.

Ausführungsform.

Der diesbezügliche Apparat bestand aus vier gleichen Zersetzungszellen, welche nach Angaben d'Arsonvals von der Firma Branville & Co. konstruiert worden waren. Als Anode diente ein perforierter Eisencylinder, der in einem als Diaphragma dienenden Beutel aus Leinwand oder Baumwollstoff steckte. Als Elektrolyt wurde eine 30 prozentige Ätzkalilauge verwendet. Eine Korrosion des Anodeneisens wurde von d'Arsonval nicht konstatiert. Die Kathode bestand aus einem cylindrischen Gefäss aus Eisenblech von 2 dcm Durchmesser und 6 dcm Höhe. Jedes Zersetzungsgefäss war für eine Stromstärke von 60 Ampère dimensioniert. Daraus würde sich eine Stromdichte von nicht ganz 2 Ampère pro □dcm Kathodenfläche berechnen. Über die angewandte Badspannung hat d'Arsonval keine Angaben gemacht.

Der Sauerstoff wurde gesammelt, der Wasserstoff hingegen unbenützt entweichen gelassen. Der Apparat war stets nur für Laboratoriumszwecke im Gebrauch und wurden damit die pro Tag erforderlichen Sauerstoffmengen von 100—150 l erzeugt. Die Apparate sollen, von der öfteren

---

1) Elektrotech. Zeitschr. Uppenborn 1891, 197. — Grawinkl-Strecker, Hilfsbuch f. Elektrotechn. — Stohmann-Kerl, Techn. Chemie VII, 714.

Erneuerung der Stoffbeutel abgesehen, stets zur Zufriedenheit gearbeitet haben.

D'Arsonval wollte seine Apparatenanordnung anfangs 1888 in einer Sitzung der Pariser physikalischen Gesellschaft vorführen, als er von den um diese Zeit aufgetauchten, teilweise besseren Konstruktionen Latchinoffs, welche weiter unten beschrieben sind, Kenntnis erhielt. Bald darauf folgten dann die Arbeiten Renards über den gleichen Gegenstand. D'Arsonval musste sich daher begnügen, die mittlerweile veröffentlichten Resultate anderer zu bestätigen und bei dieser Gelegenheit die öfter beobachtete Thatsache festzustellen, dass mehrere Experimentatoren, ganz unabhängig voneinander, zu den gleichen Resultaten kommen können.

Verfahren Latchinoff 1888.

Am 20. November 1888 wurde D. Latchinoff aus St. Petersburg das D. R.-P. 51998[1]) auf eine „Vorrichtung zur Gewinnung von Wassserstoff und Sauerstoff auf elektrolytischem Wege" erteilt.

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet:

„Eine apparative Anordnung zur Massengewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff durch elektrolytische Zersetzung von (angesäuertem oder schwach alkalisch gemachtem) Wasser, bestehend in der Kombination einer Gleichstromdynamo, einer oder mehrerer (parallel geschalteter) Batterien von Zersetzungszellen mit Einrichtungen zur getrennten Ableitung der entwickelten beiden Gase, Trockenapparate für jedes der beiden Gase, sowie Gasometer zur Aufspeicherung der letzteren und wobei gleichzeitig in den Zellen die Gasableitungen so mit Schwimmerventilen versehen sind, dass sich Druckverschiedenheiten in den Zellenabteilungen selbstthätig ausgleichen."

Latchinoff benützte entweder wie d'Arsonval Eisenelektroden mit alkalischem Elektrolyten (10prozentige Ätznatronlösung) oder zwei Kohlenkathoden mit einer Bleianode in 10—15prozentiger Schwefelsäure.

Erste Ausführungsform.

Die Anordnung der Apparate ist aus den Figuren 2 und 3 ersichtlich[2]). Der Elektrolyt ist in einem Gefäss aus Steinzeug, Thon oder Glas enthalten, an welchem man durch einen seitlichen Ansatz *c* den Niveaustand beobachten kann. Zum Sammeln der Gase dient eine Glocke *d*, deren vorspringende Leiste *f* auf dem Rand des Aussengefässes aufruht. Die Glocke taucht ca. 6 cm in den Elektrolyten ein und ist entsprechend den drei Elektroden *aba* in drei Abteilungen geteilt. Die Rohre *gh* führen zu den Gasometern.

---

1) Auszüge aus der Patentschrift: Patentblatt 11, 506. I. — Chem. Centralblatt 1890. II, 640. — Chem. Zeitg. 1890, 55, 906.

2) La lumière électrique **XL**, 234.

Um eine Vermengung von Wasserstoff und Sauerstoff zu verhindern, werden zwischen den Elektroden zwei, auf paraffinierte Ebonitrahmen gespannte Asbestgewebe angebracht, welche auf dem Boden des Steinzeuggefässes aufruhen und bis in die Abteilungen der Gasglocke reichen.

Latchinoff führte seine Versuche mit Elektroden von 3 dcm Breite auf 5 cm Höhe durch und wandte eine Stromdichte von 14 Ampère pro □dcm an.

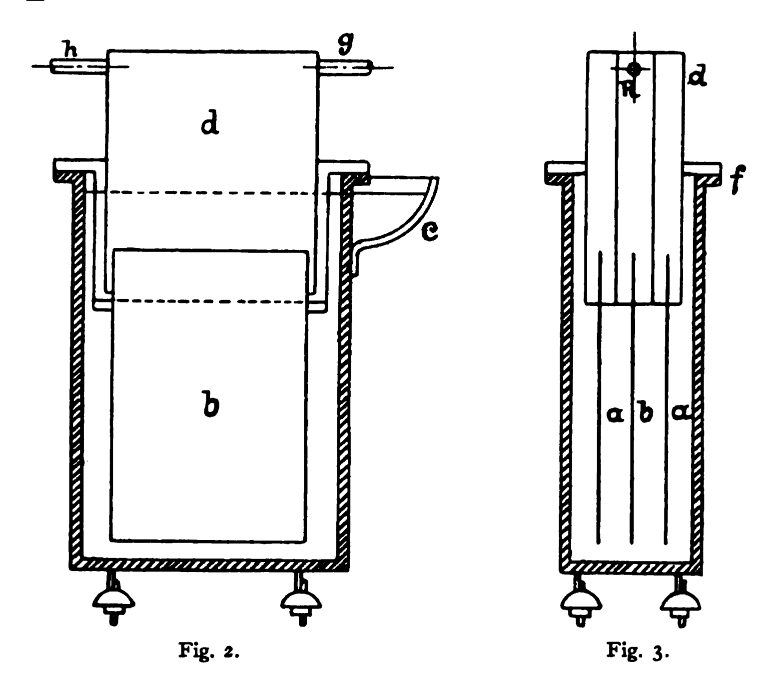


Fig. 2. Fig. 3.

Die einzelnen Apparate wurden in Serie geschaltet und waren durch drei Porzellanisolatoren, welche auf einer asphaltierten Platte aufstanden, gegen Erdschlüsse isoliert.

Spätere Ausführungsform.

Diese erste Ausführungsform der Latchinoffschen Apparate stellte sich bei der Konstruktion grösserer Typs als zu zerbrechlich heraus. Latchinoff ging zu einem anderen Apparatentyp über, bei welchem das äussere Gefäss aus Metall hergestellt wurde und zugleich als Kathode diente.[1])

In den Figuren 4 und 5 bezeichnet *aa* einen viereckigen Behälter aus Guss- oder Schmiedeeisen. Derselbe ist oben ausgebaucht und trägt

1) Zeitschr. f. Elektrot. 1894, 338, 364 und 382. — Elektrochem. Zeitschr. 1894—95, 106.

eine in *f* aufruhende Glocke *d*. Das Gefäss *a* ist mit einem Überlauf *f* versehen und durch Isolatoren und Holzunterlagen isoliert.

Die Kathode wird von dem Gefäss *a* selbst gebildet, während ein Eisenblech *b* als Anode dient. Diese ist von einem aus Ebonitstäben und herumgewickelten Pergamentpapier bestehenden Kasten umgeben. Die Anode erhält ihre Stromzuführung durch einen isolierten, durch den Überlauf eingeführten Leitungsdraht. Die Glocke *d*, ebenfalls aus Eisen,

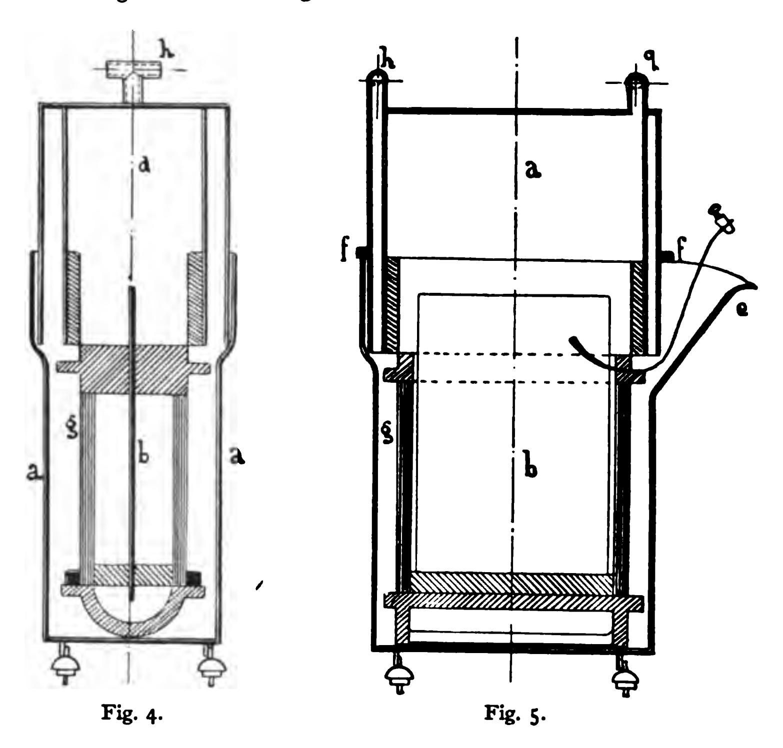


Fig. 4. Fig. 5.

ist in zwei Räume geteilt, welche durch die Rohransätze *g* und *h* mit den Gasleitungen in Verbindung stehen. Da die Glocke *d* mit dem Kathodengefäss in leitender Verbindung steht, so ist der untere Teil der inneren Kammer mit Hartgummi bis zur Flüssigkeitsoberfläche isoliert, um nicht durch Wasserstoffentwicklung den Sauerstoff zu verunreinigen. Auch bei diesen Apparaten kam 10—15prozentige, möglichst kohlensäurefreie Ätznatronlösung zur Anwendung.

Ein Apparat für nicht ganz 60 l Fassungsvermögen beanspruchte 300 Ampère. Die Anode mass 9×5 dcm, hatte also beiderseitig 90 dcm^2 Oberfläche. Das Aussengefäss mass $50 \times 100 \times 11$ cm. Die anodische Stromdichte betrug mithin 3·5 Ampère pro dcm^2. Die einzelnen Apparate wurden nach Fig. 6 zusammengeschaltet.

Die Gase wurden durch ein entsprechendes, die einzelnen Zersetzungsapparate verbindendes Rohrnetz gesammelt und vor dem Eintritt in den Gasometer getrocknet.

Trocknen der Gase.

Als Trockenkasten diente ein länglicher, unten abgerundeter Behälter mit einer, nicht bis zum Boden reichenden Scheidewand. Dadurch wurde der Kasten in zwei, oben geschlossene, unten kommunizierende Räume geteilt, so dass die Gase gezwungen wurden, eine im unteren Teile des Kastens enthaltene Schicht von mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein zu passieren. Dadurch wurden die Gase einerseits

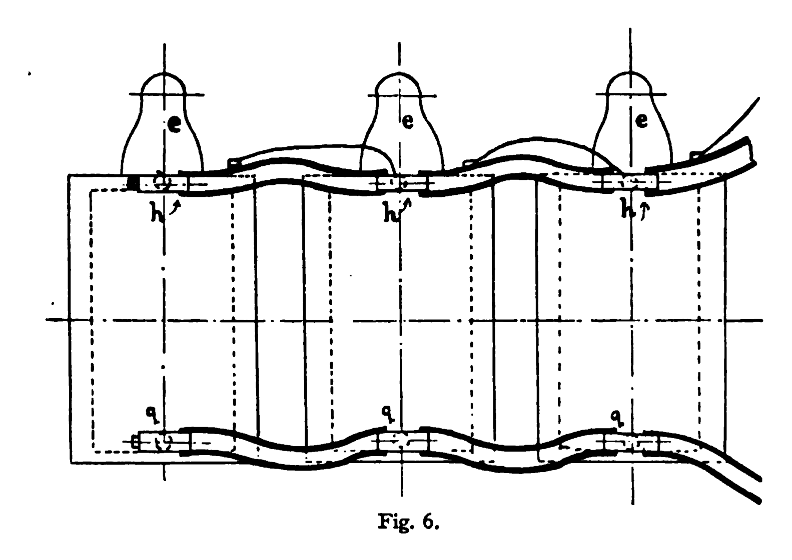


Fig. 6.

getrocknet, andererseits von den mitgerissenen Teilen des alkalischen Elektrolyten befreit.

Meldung von Störungen.

Für die Meldung von Störungen in den elektrolytischen Zersetzungsapparaten war durch Anbringung eines entsprechenden Quecksilbermanometers vorgesorgt, welches mit dem einen Pol einer Klingelbatterie verbunden war. Der zweite Pol der Klingelbatterie stand mit einem in das Manometerrohr eingeschmolzenen Platindraht in Verbindung. Bei einer Drucksteigerung in den Apparaten wurden beide Kontakte der Klingelbatterie durch das Quecksilber im Manometerrohr geschlossen.

Bipolare Schaltung.

Latchinoff war wohl auch der erste, der bipolare Elektroden für die elektrolytische Wasserzersetzung in Vorschlag brachte. Für kleinere Anlagen, wie Laboratorien, Apotheken etc., sollte ein ca. 2 m langer Kasten aus paraffiniertem Holz durch gasdicht eingesetzte Elektrodenplatten in eine Reihe von Kammern geteilt werden. Zwischen den Elektroden wurden Pergamentblätter als Diaphragmen eingesetzt. Da nur die beiden äusseren

Metallplatten mit der Stromquelle verbunden waren, so schalteten sich alle Mittelleiter bipolar. Ein Apparat mit ca. 40 Elektroden konnte also direkt an eine normale Lichtleitung angeschlossen werden. Für solche Apparate nahm Latchinoff eine Stromdichte von rund 10 Ampère pro □dcm Elektrodenfläche an.

Wie wir später sehen werden, wurde dieses für die Wasserzersetzung von Latchinoff angeregte Prinzip der bipolaren Schaltung der Elektroden in jüngster Zeit von Dr. O. Schmidt in konstruktiver Weise durchgebildet.

Elektrolyse unter Druck.

Ebenso machte Latchinoff zuerst den Vorschlag, im Zersetzungsgefässe gleichzeitig die Kompression der Gase durchzuführen. Von der Annahme ausgehend, dass selbst beträchtliche Druckerhöhungen ohne Einfluss auf die Ausbeute seien, war der Apparat derart angeordnet, dass derselbe direkt an die Stahlrohre, welche die auf 100—120 Atmosphären komprimierten Gase aufnehmen sollten, angeschlossen werden konnte.

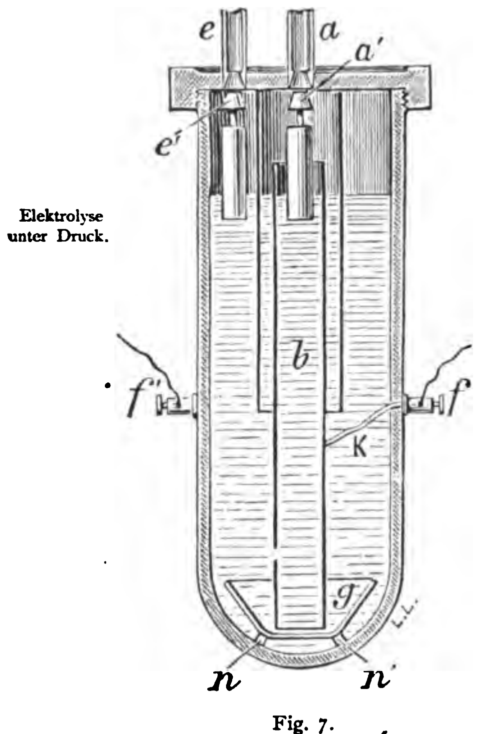


Fig. 7.

Der in Fig. 7 dargestellte Apparat besteht[1]) aus einem cylindrischen Stahlgefäss, welches mit einem gut verschraubbaren Deckel verschlossen wird. In der Mitte desselben und auf einem isolierenden Gestell *g* aufruhend, ist die röhrenförmige Eisenelektrode *b* angeordnet, welche durch den isolierten Draht *k* mit der einen Polklemme *f* verbunden ist. Die zweite Polklemme *f'* ist am Stahlcylinder selbst angebracht, welcher den zweiten Pol bildet.

Der Deckel trägt zwei Rohransätze, von denen der eine in der Mitte, der zweite seitlich angebracht ist. An dem unteren Ansatz der Rohre kann ein konisches Ventil angebracht werden, welches mit einem cylindrischen Schwimmer versehen ist und in einem in der Zeichnung nicht angedeuteten Führungsrohr spielt. Ein isolierender Cylinder, dessen unterer Teil in den Elektrolyten taucht, dient dazu, ein Vermischen der Gase zu verhindern. Der isolierende Teil *g* dient mit seinem nach oben

1) La lumière électrique **XL**. 235. — Chem. Ztg. 1890, 55, 906.

sich verbreitenden konischen Mantel dazu, das am unteren Teile des Stahlcylinders sich entwickelnde Gas zu zwingen, längs der Cylinderwand emporzusteigen.

Der Apparat wird zu $^3/_4$ Teilen mit der Ätznatronlösung gefüllt. Die Rohrleitungen *e* und *a* werden mit den Stahlcylindern verbunden, in welchen die Gase komprimiert werden sollen. Damit der Gasdruck derselbe bleibt, müssen natürlich die Sauerstoffreservoire nur halb so gross sein, wie die Wasserstoffbehälter. Praktisch ist es jedoch unmöglich, kleine Druckschwankungen zu vermeiden, wodurch das Flüssigkeitsniveau eines der beiden Elektrodenräume herabgedrückt und dadurch zur Knallgasbildung Veranlassung gegeben werden könnte.

Dieser Gefahr wird durch die schwimmenden Ventile *a'* und *e'* abgeholfen. Sobald das Niveau in einer der beiden Abteilungen höher steht, hebt sich z. B. das Ventil *a'* mit dem steigenden Elektrolyten und schliesst den Gasauslass, worauf das Gas, sich weiter entwickelnd, das Niveau herabdrückt. Sobald das Ventil durch den Schwimmer nicht mehr gehalten wird, fällt es zurück und lässt dem betreffenden Gase wieder ungehinderten Austritt. Es wird also dadurch eine automatische Druckregulierung erreicht.

Leider finden sich in der Litteratur keine Angaben, ob dieser Apparat im grösseren Maassstabe versucht wurde, und ob und in welcher Weise die unter Druck zunehmende Absorption der Gase durch den Elektrolyten sich bemerkbar machte.

Anlage.

Für eine industrielle Anlage giebt Latchinoff nachstehende Zahlen an:[1])

Eine 50pferdige Kraftquelle treibt eine Gleichstromdynamo von 300 Ampère und 110 Volt. Die elektrolytische Anlage besteht aus 44 Bädern von 1,4 m Höhe und beansprucht 5 × 1,5 m Raum. Die in der Litteratur mehrfach angegebene Zahl von 40 in Serie geschalteten Bädern muss auf einem Irrtum beruhen, da in diesem Falle die angegebenen Produktionsmengen theoretisch gar nicht möglich wären. Es wurden daher 44 Bäder eingesetzt, welche Zahl Latchinoff auch an anderer Stelle für eine 100pferdige Anlage mit 110 Volt Betriebsspannung angiebt.

Die angeführte 50pferdige Anlage sollte pro Stunde 5,5 cbm Wasserstoff und 2,75 cbm Sauerstoff liefern, also zusammen 8,25 cbm Gase oder 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff in 36 Stunden, wobei 150 l Wasser zersetzt werden sollten.

1) Elektrochemische Zeitschr. 1894—95, 108.

Ausbeute.

Die theoretisch mögliche Leistung wäre $626,4 \times 300 \times 44 \times 36 = 297,6$ cbm Gase. Latchinoff hat also die theoretische Stromausbeute angenommen, und berechnet sich mit Rücksicht auf die gewählte Betriebsspannung eine Energieausbeute von 57,6 %.

Betriebskosten.

Latchinoff hat auch Schätzungen über die Betriebskosten seines Verfahrens angegeben. Um die in der Folge mehrfach vorkommenden Betriebskostenberechnungen vergleichen zu können, wollen wir stets zwei getrennte, extreme Fälle annehmen, nämlich an Kraftkosten einerseits 1 Pfg. pro Kilowatt-Stunde bei Wasserkraft und andererseits 5 Pfg. pro Kilowatt-Stunde für mittlere Dampfkraft bei kleineren Anlagen. Es rechnen sich dann die Angaben Latchinoffs für die Erzeugung von 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff in 36 Stunden in nachstehender Weise um:

1188 Kw.-Stdn.	à 1 Pfg.	11,88 Mk.	à 5 Pfg.	59,40 Mk.
Verbrauchtes Ätznatron		—,32 „		—,32 „
Trocknen der Gase		—,96 „		—,96 „
Beaufsichtigung		16,20 „		16,20 „
	Summe	29,36 Mk.		76,88 Mk.

Je nachdem, ob man nur den Sauerstoff oder nur den Wasserstoff oder beide Gase als verwertbar annimmt, rechnet sich

a) bei Wasserkraft	1 cbm	Sauerstoff	mit	29,36 Pfg.
	1 „	Wasserstoff	„	14,68 „
	1 „	Knallgas	„	9,78 „
b) bei Dampfkraft	1 „	Sauerstoff	„	76,88 „
	1 „	Wasserstoff	„	38,44 „
	1 „	Knallgas	„	25,62 „

Amortisation und Verzinsung des Anlagekapitals sind in diesen Zahlen nicht inbegriffen.

Ausübung.

Es ist nicht bekannt geworden, dass Anlagen nach Latchinoff in die Industrie eingeführt worden wären. Der Öffentlichkeit wurden die Apparate lediglich bei der am 24. Januar 1892 eröffneten IV. Elektrotechnischen Ausstellung in St. Petersburg vorgeführt[1]). Die Wannen wurden jedoch bei der Ausstellung durch einen Zufall beschädigt, so dass dieselben anstatt des in Aussicht genommenen kontinuierlichen Betriebes nur kurze Zeit in Thätigkeit gesetzt werden konnten.

Gleichzeitig mit Latchinoff und allem Anscheine nach unabhängig von demselben arbeiteten mehrere Franzosen ebenfalls an dem Problem der technischen Elektrolyse des Wassers.

1) Chem. Ztg. 1892. 28, 461. — Elektrochemische Zeitschr. 1894—95, 106.

So konstruierte z. B. Ducretet mehrere Typen von Wasserzersetzungsapparaten mit alkalischem Elektrolyten.

Verfahren Ducretet 1888.

Eine dieser Apparatenkonstruktionen ist in Fig. 8 wiedergegeben. Der eiserne Cylinder *E'* dient gleichzeitig als Elektrode und Behälter für den Elektrolyten. Der Boden *i* ist mit einer isolierenden Schicht bedeckt und trägt das Speiserohr *T'*. Der Deckel *Co* ist isoliert auf die Röhre aufgeschraubt. Die eine Klemme *e* ist mit einem central angeordneten Cylinder aus Eisendrahtnetz verbunden, welcher die zweite Elektrode bildet. Das cylindrische Asbestdiaphragma *SS* teilt die Röhre in einen Anoden- und einen Kathodenraum. Die Gase treten bei *T* und *G'* aus.[1])

Ausführungsform.

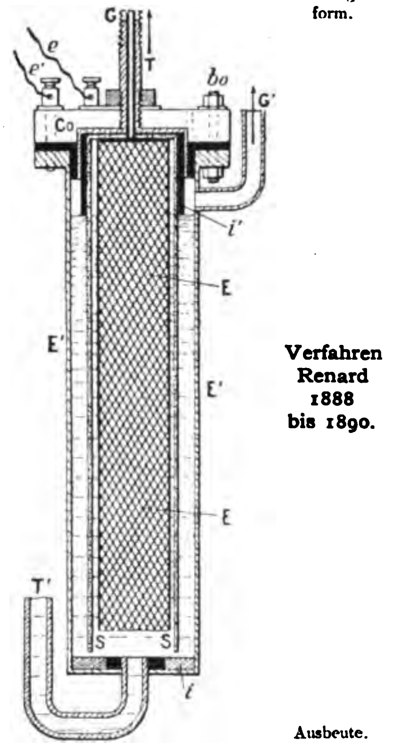


Fig. 8.

Auf dem gleichen Prinzipe beruhen die Konstruktionen Renards, welcher 1888 mit seinen Arbeiten über die elektrolytische Wasserzersetzung begann und in der Sitzung der Société française de physique vom 5. Dezember 1890 die ersten Mitteilungen über die erzielten Resultate machte. Renard trat der Frage speziell als Kommandant der Luftschifferabteilung in Chalais näher und hatte infolgedessen in erster Linie eine einfache und billige Wasserstoffgewinnung für die Füllung von Luftballons im Auge.

Verfahren Renard 1888 bis 1890.

Für die praktische Anwendung seiner Apparate nahm Renard nachstehende Ausbeuten an:[2])

Ausbeute.

Wasserstoffvolumen bei 10° C und 760 mm Druck 0,433 l pro A.-St.
„ „ „ „ „ „ „ 0,144 l „ W.-St.
Verbrauch an Ampèrestunden pro cbm Wasserstoff 2310
„ „ Wattstunden „ „ „ 6930
„ „ Pferdekraftstunden „ „ „ 9,4

Renard nahm also eine nahezu theoretische Stromausbeute und bei einer Betriebsspannung von 3 Volt einen Energienutzeffekt von rund 50% an.

Er ging ebenfalls von dem Gedanken aus, das in den Laboratoriumsapparaten für Wasserzersetzung angewandte Platin durch ein billigeres

1) La lumière électrique **XL.** 234.
2) La lumière électrique **XXXIX.** 39.

Material zu ersetzen und ausserdem ein Diaphragma anzuwenden, welches eine Trennung der Gase ohne zu grosse Widerstandserhöhung zulässt.

Infolge dieser Voraussetzungen kam er ebenfalls zu dem Ersatz des sauren Elektrolyten durch alkalische Lösungen und hierdurch zur Anwendung von Gusseisen oder Stahl als Elektrodenmaterial. Da Thondiaphragmen für den vorliegenden Zweck zu hohen Widerstand aufwiesen, nahm Renard ebenfalls Asbest als Diaphragmenmaterial in Gebrauch, dessen Widerstand praktisch vernachlässigt werden konnte.

Als Elektrolyt kam 13prozentige Ätznatronlösung zur Anwendung, deren Widerstand dem einer 27prozentigen Schwefelsäure gleichkommt.

Ausführungsform.

Die einfachste, in Chalais angewandte Konstruktion bestand aus einem grossen, cylindrischen Eisenblechgefäss, welches gleichzeitig als Kathode diente und den Elektrolyten aufnahm. Ein perforierter Blechcylinder, welcher an dem isolierten Deckel des Gefässes aufgehängt war, diente als Anode. Über dieselbe war ein Asbestsack als Diaphragma gezogen.

Wir haben also genau das gleiche Konstruktionsprinzip wie bei den Apparaten von Ducretet vorliegen.

Renard führte der Société française de physique zwei Apparatentypen vor, die eine im Gewicht von 2 kg für eine Leistung von 25 Ampère bei 2,7 Volt und eine zweite für eine Leistung von 365 Ampère bei 2,7 Volt, welche 158 l Wasserstoff pro Stunde lieferte. Der Preis eines Apparates der letzteren Grösse stellte sich auf 80 Mk.

Ausübung.

Ein solcher Apparat stand in Chalais sechs Monate im Betriebe, und waren nach dieser Zeit sowohl Elektroden als Diaphragmen im besten Stande.

Nach Angaben Renards war der Wasserstoff aus dem Betriebe rein und der Sauerstoff infolge des alkalischen Elektrolyten ozonfrei, so dass die Anwendung von Kautschuk für die Verbindungen zulässig war. Die Gase wurden mit Weinsäure behufs Zurückhaltung der mitgerissenen Laugenteile gewaschen.

Anlagekosten.

Die Anlagekosten für eine Fabrik, welche mit 36 Elektrolyseuren des oben erwähnten grösseren Typs pro Stunde 5,7 cbm Wasserstoff und 2,85 cbm Sauerstoff liefert, also in 24 Stdn. 136 cbm Wasserstoff und 68 cbm Sauerstoff erzeugt, schätzte Renard auf 32500 Mk., und die Betriebskosten, inbegriffen einer Kompression auf 120 Atmosphären, auf 40—48 Pfg. pro cbm Wasserstoff. Hierbei war ein Kohlenverbrauch von rund 1 kg Kohle pro Pferdekraftstunde zu Grunde gelegt.

Betriebskosten.

Laboratoriumsapparat.

Ausser den Apparaten zur technischen Erzeugung von Wasserstoff für die Füllung von Luftballons konstruierte Renard auch grössere

Laboratoriumsapparate, die dann von Ducretet in Paris ausgeführt wurden.[1])

Diese Apparate sind den früher erwähnten Ducretetschen Ausführungsformen sehr ähnlich und in Fig. 9 wiedergegeben.

Dieses Laboratoriumsmodell mass 40 cm Höhe bei 18 cm Durchmesser und war im stande, bei 4,5 Volt Betriebsspannung 60 Ampère

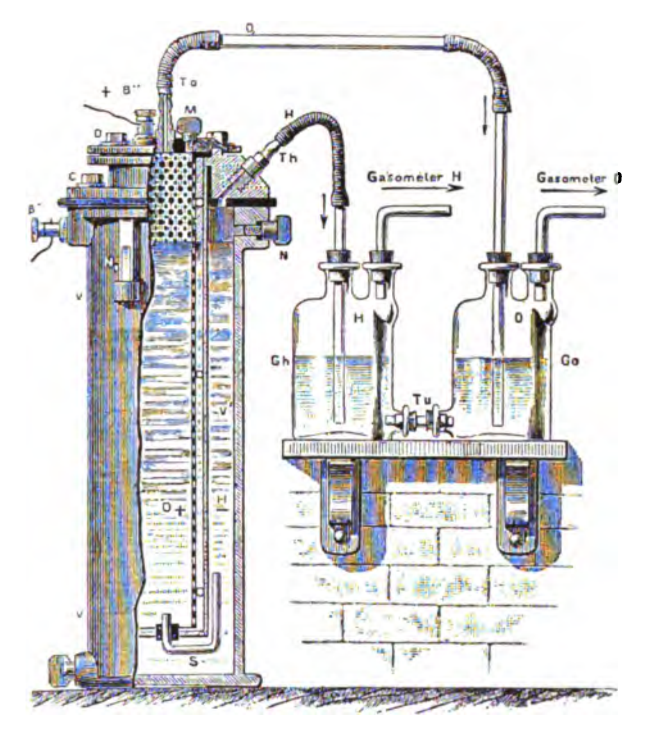


Fig. 9.

aufzunehmen. Die Leistung betrug dann 26 l Wasserstoff und 13 l Sauerstoff pro Stunde. Bei der normalen Spannung von 3 Volt lieferte der Apparat, bei einer Stromstärke von 25 Ampère, 11 l Wasserstoff und 5,5 l Sauerstoff pro Stunde. Material und Elektrolyt waren die gleichen, wie bei dem früher beschriebenen Apparate von Ducretet. Um sehr reine Gase zu erhalten, wurden anstatt Asbestdiaphragmen auch Thoncylinder verwendet. In letzterem Falle waren dieselben am Boden durchbohrt und enthielten ein Knierohr *S* behufs Verbindung der beiden Elektrodenräume. Der Elektrolyt wurde bei *M* eingefüllt. Zum Ausgleich

1) La lumière électrique **XLIII.** 432.

von Druckdifferenzen dienten die beiden tubulierten Glasflaschen *Gh* und *Go*. Dieselben enthielten 5 prozentige Weinsäure zur Absorption des mitgerissenen Alkalis. Mit steigernder Stromdichte nahmen Spannung und Ausbeute in nachstehender Weise zu.

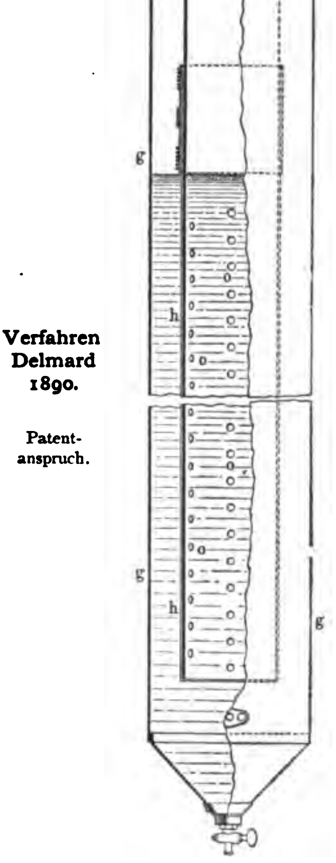


Fig. 10.

Tabelle II.

Ampère	Volt	H l pro St.	O l pro St.	Temperatur
2	2,06	0,87	0,43	25,5°
5	2,24	2,16	1,08	
10	2,41	4,33	2,16	
20	2,84	8,66	4,33	
25	3,04	10,82	5,41	
40	3,65	17,32	8,66	
50	4,00	21,65	10,82	
60	4,40	26,00	13,00	

Verfahren Delmard 1890.

Die Konstruktionsprinzipien Ducretets und Renards wurden in Deuschland Delmard durch das D. R. P. 58282 vom 23. November 1890 geschützt.[1])

Patentanspruch.

Der Patentanspruch umfasste:

1. „Einen elektrolytischen Wasserzersetzungsapparat, bestehend aus einem eisernen Gefäss *g*, in welchem ein eisernes, mit Löchern *o* versehenes und mit einem Sack aus Asbestgewebe umgebenes Rohr *h* vermittels des über Gefäss *g* greifenden, mit zwei Rohrstutzen zur Entnahme des Wasserstoffes und Sauerstoffes versehenen Deckels *l* in der Mitte isoliert angeordnet ist, dergestalt, dass das äussere Gefäss an die positive, das innere Rohr *h* an die negative Elektrode angeschlossen ist. (Siehe Fig. 10.)

2. „In Verbindung mit dem unter 1. gekennzeichneten Apparat der aus zwei in der Nähe des Bodens durch Rohr *T* verbundenen Gefässen *A* und *B* bestehende Druckausgleicher, in welche Gefässe unter Abschluss der atmosphärischen Luft die von dem Voltameter kommenden und den Wasserstoff und den Sauerstoff führenden Rohre *O* und *H* bis auf gleiche Höhe hinabtauchen.“ (Siehe Fig. 11.)

Weiter auf die Patentschrift einzugehen, erscheint nicht erforderlich, da dieselbe dem Gesagten gegenüber nichts Neues bietet. Der

1) Auszug in Stohmann-Kerl: Technische Chemie **VII**. 715.

Apparat ist nur gegenüber den Konstruktionen Renards und Ducretets bedeutend in die Länge gezogen.

Es ist anzunehmen, dass wir es bei diesem Patent lediglich mit einer unter fremdem Namen erfolgten deutschen Patentanmeldung Renards zu thun haben.

Ausübung.

Von einer industriellen Anwendung dieser Apparatentype, speziell in Deutschland, ist nichts bekannt geworden.

Verfahren Bell 1893.

Einiges Neue in Wasserzersetzungsapparaten mit porösem Diaphragma finden wir erst in dem, durch das D. R. P. 78 146 vom 30. Oktober 1893 geschützten Apparate Bells.[1])

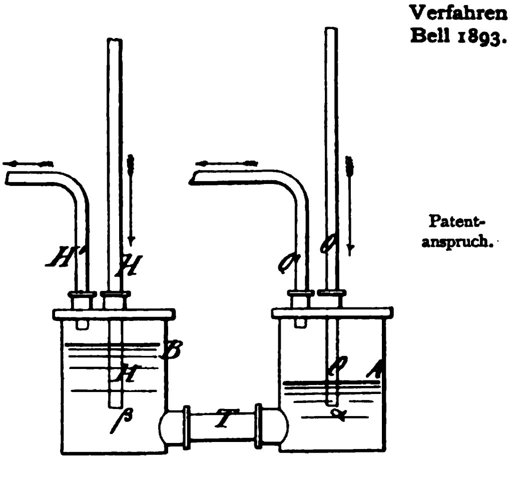


Fig. 11.

Patentanspruch.

Patentanspruch:

„Eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Speisung solcher elektrolytischer Flüssigkeitszersetzungsapparate, bei welchen die Elektroden durch eine Zwischenwand voneinander getrennt sind, darin bestehend, dass diese Scheidewand selbst oder eine aus einem kapillaren Gewebe oder einer ebensolchen Masse bestehende Verlängerung derselben nach oben mit ihrem umgebogenen Rande in ein über dem Zersetzungsraum gelegenes, mit dem Elektrolyt oder einer anderen zweckdienlichen Flüssigkeit durch den Trichter *i* und dessen nach aufwärts gebogene Verlängerung gespeistes Gefäss *gg* eintaucht, aus welchem dieselbe den Elektrolyt, bezw. dessen Ersatzflüssigkeit ansaugt und bei entsprechender Regulierung des Flüssigkeitsstandes in Gefäss *gg* den Elektroden unter Einwirkung von Kapillarität und Schwere in dem Maasse zuführt, als der elektrolytische Apparat Flüssigkeit zersetzt."

Ausführungsform.

Der in Fig. 12 dargestellte Apparat enthält auf einer Grundplatte *p* zwei konzentrische Hohlkörper *c* und c_1 aus Gusseisen, welche in der Patentschrift beispielsweise von kreisrundem Querschnitte angenommen sind. Die beiden Cylinder sind durch die nichtleitende Fassung *f* voneinander isoliert und durch einen isolierenden Deckel *d* gedeckt. — Durch die Mitte des Deckels ist ein Trichter *g* eingesetzt, welcher wieder ein von unten konisch aufsteigendes Rohr *r* enthält. Als Diaphragma dient ein zwi-

1) Auszüge in: Zeitschr. f. Elektroch. 1894—95, 429. — Jahrbuch f. Elektrochemie 1895, 193. — Ahrens, Handbuch der Elektrochemie 1896.

schen den Elektroden hängendes Asbestgewebe *s*, welches in seiner Längsrichtung von vegetabilischen Fasern (Leinen, Baumwolle u. s. w.) durchschossen ist. Das untere Ende des cylindrischen Diaphragmas wird an der, den inneren Elektrodenträger umschliessenden Hartgummifassung befestigt, während das obere Ende über das Rohr *r* umgeschlagen ist. Das trichterförmige Gefäss *g* ist oben mit einer gasdicht schliessenden Platte bedeckt, in deren Mitte mittels einer Stopfbüchse ein trichterförmiges Rohr *t* dicht eingesetzt ist und bis nahe zum oberen Ende des Elektrodenkörpers *c* reicht. Der äussere Hohlkörper c_1 trägt eine Düse *D*, über deren Ende sowie über das Ende des Rohres *t* die zur Weiterleitung der Gase dienenden Kautschukschläuche geschoben werden können. Ein kupfernes Band *b*, welches den äusseren Hohlkörper umschliesst, dient als Stromzuleitung für den negativen Pol,

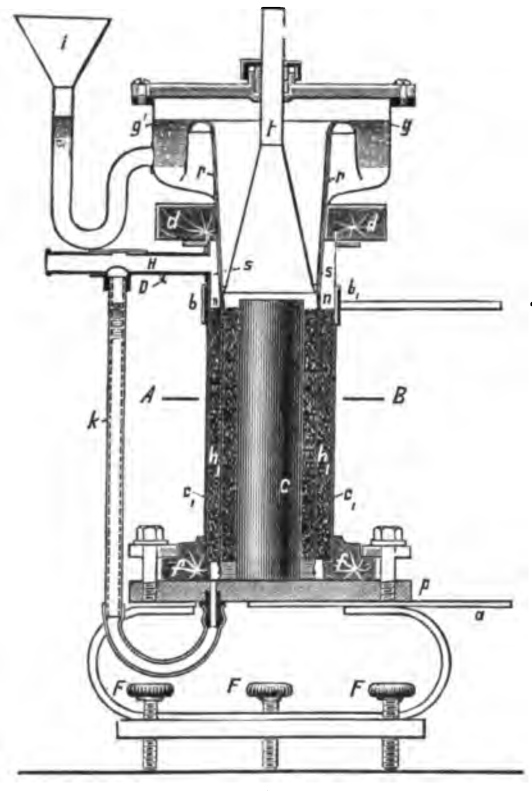
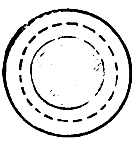


Fig. 12.



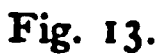


Fig. 13.

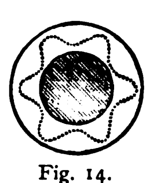


Fig. 14.

während die positive Leitung mittels der Schiene *a* und durch Vermittlung der Grundplatte *p* an den inneren Elektrodencylinder angeschlossen ist. Die beiden Hohlräume, welche zwischen den beiden Elektroden und dem Diaphragma entstehen, werden mit zerstückeltem Flusseisen oder einem anderen zerkleinerten, leitenden Material, welches natürlich vom Elektrolyten nicht angegriffen werden darf, bis *n* aufgefüllt. — Es wird hierdurch eine zusammenhängende, leitende Schicht hergestellt, welche bis an das Diaphragma reicht.

Dieses direkte Anliegen der Elektroden an das Diaphragma will Bell noch durch andere Anordnungen erreichen können, so z. B. durch zwei enge Stahldrahtspiralen, zwischen welche der Asbestmantel eingeklemmt ist. In diesem Falle kann der innere Cylinder vollständig entfallen, während der äussere Cylinder lediglich als Gefässwand dient. Grundbedingung ist natürlich stets, dass die sich entwickelnden Gase leicht entweichen können.

Durch den mit *g* syphonartig verbundenen Trichter *i* wird der Elektrolyt eingegossen. Als solcher dient 15 prozentige Natronlauge. Der Elektrolyt wird so lange eingefüllt, bis er über den Rand von *r* tritt und längs des Asbestmantels in den Apparat läuft. Der Asbestmantel saugt dann den Elektrolyten durch Kapillarwirkung konstant nach. Im Rohr *h* kann man den Stand des Elektrolyten beobachten.

Fig. 13 zeigt einen Querschnitt durch die beiden Elektrodenkörper und das Diaphragma, während Fig. 14 eine abgeänderte, das Diaphragma und daher auch die Elektrodenfläche vergrössernde Anordnung angiebt.

Wenn auch der Gedanke, durch Einfüllung von Metallgranalien eine möglichst grosse Elektrodenfläche zu erzielen, ein ganz gesunder und richtiger ist, so darf man doch nicht ausser acht lassen, dass durch Verunreinigungen, die bei der Elektrolyse sich ausscheiden, durch Rostbildung u. s. w. eine Verschlammung der Elektroden und dadurch Störung des Betriebes kaum auszuschliessen sein dürfte.

Ausübung.

Es ist auch von diesem Apparate nicht bekannt geworden, dass er in der Praxis zur Anwendung gekommen wäre. Schon die ganze Konstruktion weist mehr auf blosse Laboratoriumsversuche hin, was schon die, gewöhnlich nur bei genau einzustellenden Instrumenten angewandten, drei Stellschrauben *F* beweisen dürften. — Diese haben wohl den Zweck, ein genau horizontales Einstellen der über *r* umgebogenen Diaphragmenkante zu ermöglichen.

Nach dem eben besprochenen Vorschlage Bells wandten sich die praktischen Elektrochemiker, welche sich mit der elektrolytischen Wasserzersetzung beschäftigten, anderen Konstruktionsprinzipien zu, die in späteren Teilen dieser Veröffentlichung besprochen werden sollen, während die Anwendung poröser Diaphragmen mehr in den Hintergrund trat.

Verfahren Schmidt 1899.

Erst im Jahre 1899 kam Dr. O. Schmidt wieder auf die Anwendung poröser Diaphragmen zurück und erhielt einen diesbezüglichen Apparat durch das D. R.-P. 111 131 vom 13. Juni 1899 geschützt.[1])

---

1) Beschreibungen in: Zeitschr. f. Elektrochemie 1900/01, 294. — Elektrochem. Zeitschr. 1900/01, 230.

Patent-anspruch.

Patentanspruch:

„Ein nach Art der Filterpresse gebauter, mehrzelliger Apparat zur Elektrolyse von Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass zum Zweck der Zurückführung des von den Gasen mitgerissenen Wassers in die entsprechenden Elektrodenräume die Gasaustrittskanäle je in ein mit dem Wasserkanal für die betreffenden Räume kommunizierendes Gefäss münden."

Be-schreibung.

Der Grundgedanke der Schmidtschen Erfindung besteht also in einem mehrzelligen Apparat zur elektrolytischen Zerlegung von Wasser,

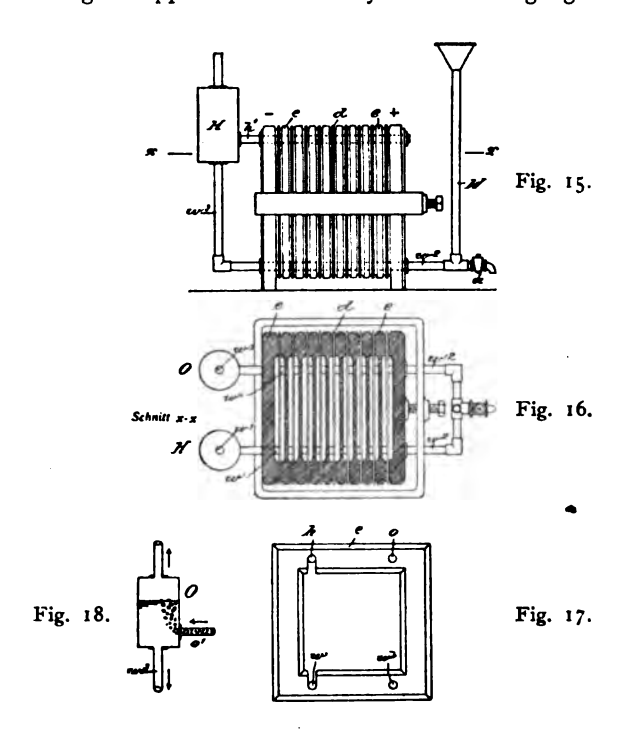


Fig. 15.

Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

der nach Art einer Filterpresse gebaut und dadurch gekennzeichnet ist, dass die durch die Gasentwicklung dem Wasser in der Richtung der Gasauslässe mitgeteilte, entsprechend lebhafte und zu reichlichem Wasseraustritt führende Strömung in eine rückkehrende, d. h. kreisende Zirkulation umgewandelt wird. Dies wird dadurch erreicht, dass jeder der beiden Gasauslässe in ein Gefäss, Gasscheider genannt, mündet, welches andererseits mit dem, die entsprechenden Zellen mit Wasser versorgenden Kanal kommuniziert. Indem so das mitgerissene Wasser unmittelbar abgefangen und denjenigen Räumen wieder zugeführt wird, aus denen es entwich, wird, abgesehen von einer erheblichen Ersparnis an dem

Elektrolyten, auch das im ausgetretenen Wasser enthaltene Gas in einfacher und dabei verlustloser Weise wiedergewonnen.

Der Apparat ist an den umstehenden Zeichnungen Fig. 15 bis 18 in einem Beispiel veranschaulicht, bei welchem die Elektroden auf Spannung geschaltet sind.

Fig. 15 zeigt den Apparat in einer Seitenansicht, Fig. 16 in einem wagrechten Schnitt, Fig. 17 giebt in der Vorderansicht einen der Rahmen von der Anodenseite gesehen, Fig. 18 einen senkrechten Mittenschnitt durch einen der Gasscheider (*o* für den Sauerstoff).

e sind die vermittelst ihrer verdickten Randteile aneinander gereihten, doppelpoligen Elektroden und *d* die zur Herstellung der Elektrodenräume zwischengeschalteten Diaphragmen, deren zwischen die Elektrodenränder eingeklemmten Randteile zugleich die Elektroden gegeneinander isolieren.

Jede Platte *e* ist oben und unten im verdickten Randteile je von zwei Bohrungen *h o* und $w w^1$ (Fig. 17) durchbrochen, so dass der Apparat oben und unten von zwei Kanälen durchzogen wird, von denen die unteren zur Speisung der Elektrodenräume mit Wasser, die oberen zur Abführung der entwickelten Gase dienen, indem *w* und *h* je mit den Kathodenräumen, w^1 und *o* je mit den Anodenräumen in Verbindung stehen.

Die beiden Wasserkanäle *w* und w^1 stehen an einem Ende des Apparates durch Rohre $w^2 w^2$ mit einem gemeinsamen Wasserzulauf *W*, und am entgegengesetzten Ende die beiden Gaskanäle *h* und *o* durch Rohre h^1 und o^1 (letzteres in Fig. 15 durch ersteres verdeckt) je mit einem Gasscheider für Wasserstoff bezw. Sauerstoff in Verbindung, von denen *H* am Boden durch ein Fallrohr w^3 mit dem diesseitigen Ende des Wasserkanales *w o*, ebenso mit dem diesseitigen Ende des Wasserkanales w^1 kommuniziert. Die Gasausscheider bestehen aus aufrecht stehenden cylindrischen Gefässen mit Gasauslass in der Decke. Der Wasserzufluss wird zweckmässig durch *W* so geregelt, dass die Gasscheider bis über die Einmüdung der Gasrohre mit Wasser gefüllt sind. Die in die Gasscheider unter Mitreissen von Wasser einströmenden Gase trennen sich hier von diesem. Gleichzeitig sinkt Wasser aus jedem der Gasscheider durch das Fallrohr nach dem betreffenden Wasserkanal. Der Ablasshahn *a* dient zum Entleeren des Apparates.

Schmidt hat also die von Latchinoff für die elektrolytische Wasserzersetzung zuerst angeregte bipolare Schaltung wieder aufgegriffen und durch den filterpressenähnlichen Aufbau technisch anwendbar gemacht. Dadurch ist natürlich auch der Vorteil geringeren Platzbedarfes,

sowie von Ersparnissen in Bezug auf Isolationen, Drahtverbindungen und Gasableitungsrohren gegeben.

Ausführungsform.

Eine Gesamtansicht eines Schmidtschen Elektrolyseurs zeigt Fig. 19. Bei der praktischen Ausführung verwendet Schmidt als Diaphragmen Asbesttücher, welche an den Rändern behufs leichterer Abdichtung gummiert sind. Als Elektrolyt wird abweichend von den

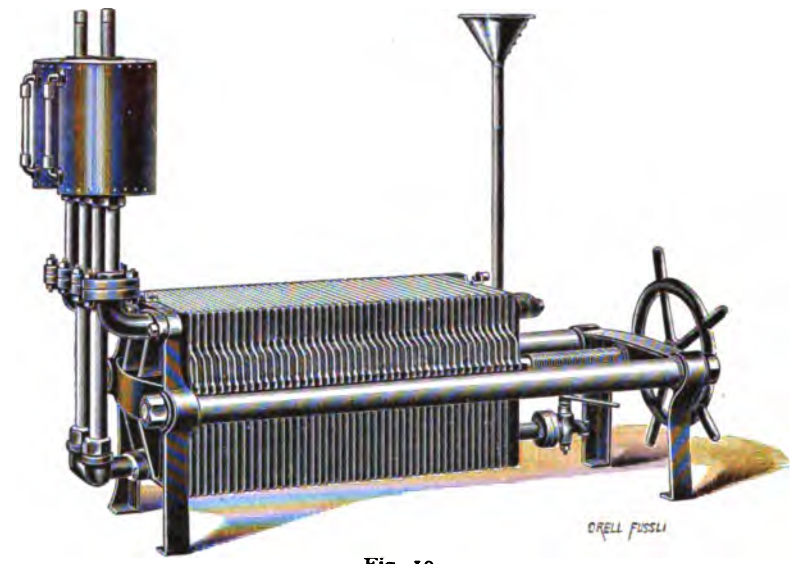


Fig. 19.

anderen Konstrukteuren, welche Ätznatron verwenden, eine schwache Lösung von Pottasche gebraucht. Das zersetzte Wasser wird durch Nachfüllen von destilliertem Wasser ersetzt.

Die Schmidtsche Anordnung erlaubt auch ein Ableiten der Gase unter Druck bis zu einem Meter Wassersäule.

Eine Reinigung der Apparate soll bei ununterbrochenem Betriebe ca. alle 6 Wochen erforderlich sein.

Ausbeute.

Die angewandte Betriebsspannung beträgt rund 2,5 Volt, so dass bei der nahezu theoretischen Stromausbeute eine Energieausbeute von rund 54 % erreicht wird.[1])

Reinheit der Gase.

Die Reinheit der Gase ist eine für technische Zwecke genügende, indem der Sauerstoff durchschnittlich 97 prozentig, der Rest ist Wasserstoff mit geringen Mengen Kohlenoxyd, der Wasserstoff 99 prozentig mit

1) Schmidt, Vortrag bei der Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Zürich 1900.

1 % Sauerstoff entweicht. Der geringe Kohlenoxydgehalt im Sauerstoff rührt von geringfügiger Oxydation der Gummiimprägnierung an den Rändern der Asbesttücher her.

Wird für spezielle Verwendungsarten eine noch grössere Reinheit der Gase verlangt, z. B. bei Sauerstoff für medizinische Zwecke, so können die Gase durch glühende Porzellanrohre geleitet werden. — Neuerer Zeit verwendet Schmidt für diesen Zweck[1]) mit platiniertem Asbest gefüllte Rohre, welche sich in einem auf 100° erhitzten Wasserbade befinden. Das Wasserbad wird direkt mit Wasserstoff geheizt. Der Sauerstoff wird dann noch durch Kalkmilch geleitet.

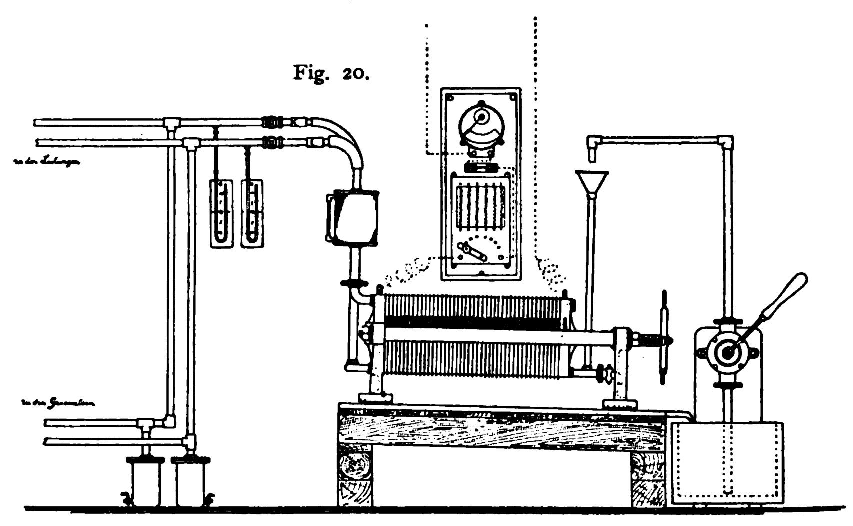
Die durch eine derartige Behandlung erzielte Reinheit des Sauerstoffs ist eine sehr grosse. So enthielt z. B. Medizinalsauerstoff des Sauerstoff- und Wasserstoffwerkes Luzern nach einer Analyse des Kantonschemikers Dr. Schumacher-Kopp 99,985 % Sauerstoff, nach einer Analyse des Berggewerkschaftlichen Laboratoriums Bochum 99,8 % Sauerstoff, 0,1 % Kohlensäure und 0,1 % Stickstoff.[1])

Apparatentyps.

Behufs leichter Anpassung an bestehende Lichtleitungen mit Gleichstrom baut Schmidt zwei Serien von Apparatentyps für die gebräuchlichsten Lichtspannungen von 65 und 110 Volt.

Die betreffenden Normalgrössen sind in Tabelle III u. IV angegeben.

Fig. 20.



Anordnung einer Anlage.

Anordnung.

Fig. 20 zeigt die Anordnung einer Schmidtschen Wasserzersetzungsanlage. Die Stromleitung führt über ein kleines Schaltbrett, welches

1) Direkte Mitteilung an den Verfasser.

Tabelle III. Für 65 Volt.

Anzahl Kammern	Bezeichnung	Ampère	Kw.	Pro St. l		Pro 24 St. cbm		Inhalt in l ca.	Rohre in Zoll engl.	Gewicht in kg
				H	O	H	O			
26	B 15	15	0,975	163	81	3,90	1,95	60	3/4	500
	B 30	30	1,950	325	162	7,82	3,91	120	1	1750
	B 60	60	3,900	650	325	15,64	7,82	250	1 1/4	2700
	B 100	100	6,500	1085	542	25,92	12,96	400	1 1/2	5300
	B 150	150	9,750	1630	815	39,10	19,55	750	1 3/4	10000

Tabelle IV. Für 110 Volt.

Anzahl Kammern	Bezeichnung	Ampère	Kw.	Pro St. l		Pro 24 St. cbm		Inhalt in l ca.	Rohre in Zoll engl.	Gewicht in kg
				H	O	H	O			
44	B 15	15	1,65	275	137	6,6	3,3	100	3/4	700
	B 30	30	3,30	550	275	13,2	6,6	200	1	2500
	B 60	60	6,60	1100	550	26,4	13,2	500	1 1/4	4200
	B 100	100	11,00	1850	925	44,4	22,2	800	1 1/2	7500
	B 150	150	16,50	2750	1375	66,0	33,0	1200	1 3/4	14000

mit Bleisicherung, Ampèremeter und einem kleinen, ausschaltbaren und regulierbaren Vorschaltwiderstand versehen ist.

Der Inhalt des Apparates kann in ein Bassin abgelassen werden, in welches auch das zum Nachfüllen bestimmte, destillierte Wasser eingetragen wird. — Das Füllen und Nachfüllen wird durch eine kleine Handpumpe besorgt.

An die Gasleitungen sind, bevor dieselben zu den Gasometern abzweigen, Druckmesser angeschlossen.

Betriebsvorschriften.

Über die Inbetriebsetzung und den Betrieb seiner Apparate hat Schmidt eine Zusammenstellung von Vorschriften herausgegeben, die hier wiedergegeben werden soll, da dieselbe, mit Ausnahme einiger mit der speziellen Apparatenkonstruktion zusammenhängenden Angaben, auch für die anderen Verfahren zur elektrolytischen Wasserzersetzung dienen kann.

a) Gasometer.

Die Gasometer sollen niemals in Räumen aufgestellt werden, in welchen gearbeitet wird oder welche als Durchgang für das Personal benutzt werden, und sind dieselben stets im Freien in angemessener Entfernung von bewohnten Räumen und Werkstätten zu errichten.

Am besten stehen die Gasometer ganz frei und ist durch eine entsprechende Umzäunung der Zutritt unberechtigter Personen zu verhindern.

Müssen in Gegenden, in welchen starke Winde oder Fröste auftreten, die Gasometer unter Dach gebracht werden, so ist dieses letztere so leicht wie möglich zu konstruieren und am besten mit Dachpappe zu bedecken. Die Seitenwände des Gebäudes können aus Mauerwerk bestehen.

Zum Beschweren der Glocken dürfen keine Steine, Metallmassen oder andere solide Körper Verwendung finden, vielmehr empfiehlt es sich, die Belastung mittels feinem Kies oder Wasser zu bewerkstelligen.

Die Gasometer sind so herzustellen, dass die Glocken, behufs Entleerung derselben, ganz im Bassin untergetaucht werden können.

b) Leitungen u. Wasserverschlüsse.

Die Leitungen können aus eisernen oder bleiernen Röhren bestehen. Das letztere Metall muss immer da Verwendung finden, wo ein Anfressen der Röhren durch Feuchtigkeit, Säure- oder andere Dämpfe zu befürchten ist.

Die Leitungen können wie Gasröhren sowohl an den Wänden von Gebäuden, durch die Luft oder im Boden verlegt werden, doch ist dafür Sorge zu tragen, dass an den tiefsten Punkten Töpfe mit Ablasshähnen zum Entfernen von Kondensationswasser angebracht werden.

Auf eine sorgfältige Dichtung derselben ist wegen des geringen Gewichtes und der grossen Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs besonders zu achten.

Die Anordnung der Leitungen ist unter allen Umständen so zu treffen, dass von der Gaserzeugungsanlage zwei Rohrstränge direkt zu den Gasometern führen. Nur an je einer Stelle dieser Leitungen ist das Abzweigrohr zu den Verbrauchsstellen anzuschliessen.

Kurz hinter der Abzweigstelle ist je ein Wasserverschluss in der Art einer Waschflasche anzubringen, um zu verhüten, dass bei einer etwaigen Entzündung des Gases in den Verbrauchsleitungen sich dieselbe auf den Inhalt der Gasometer überträgt.

Diese Wasserverschlüsse verhindern auch den Übertritt des Gases aus einem Gasometer in den anderen, wenn etwa aus Unvorsichtigkeit eine Verbindung der Verbrauchsleitungen stattgefunden hat und der Druck in den beiden Gasometern nicht der gleiche ist.

c) Mess- und Kontrollapparate.

Dicht hinter den Anschlüssen des Gaserzeugungsapparates an die Leitungen zu den Gasometern sind mittels Hähnen anzuschliessen:

a) Die Druckmesser. Dieselben bestehen aus U-förmig gebogenen Glasröhren, welche mit gefärbtem Wasser zur Hälfte gefüllt und auf einer in Millimeter geteilten Skala angebracht sind.

Es ist dafür zu sorgen, dass der Druck in den beiden Leitungen stets derselbe ist.

b) Der Kontrollapparat. Derselbe besteht aus zwei kleinen, dünnwandigen, gläsernen Waschflaschen mit metallenem Fuss. Die Ausströmungsöffnungen sind aus Metall und haben eine weite Bohrung; sie stehen einander sehr nahe gegenüber. Durch dieselben tritt stets eine kleine Menge Gas aus, welches entzündet wird.

Bei etwa eintretenden Mischungen findet eine Entzündung des Inhaltes der Flaschen statt und zeigt die Zertrümmerung derselben sofort die bestehende Gefahr an.

d) Hähne u. Dichtungen.

Die zu verwendenden Hähne sollen nur aus bestem Material (Bronze) bestehen und sorgfältigst eingeschliffen sein.

Es ist eine besondere Eigenschaft des reinen Sauerstoffs, dass er im feuchten Zustande die Metalle weit stärker und schneller angreift als Luft, und müssen die Hähne daher häufiger auf ihren Zustand geprüft werden, als sonst üblich.

Alle Dichtungen sind unter Vermeidung von Gummi oder sonstigen brennbaren Substanzen nur mittels Asbest herzustellen.

e) Gasdruck.

Der Gasdruck kann den gewünschten Verhältnissen entsprechend gewählt werden, doch ist zu berücksichtigen, dass er genügend gross ist, um den in den Wasserverschlüssen auftretenden Gegendruck zu überwinden.

Die Vorschrift, in beiden Leitungen gleichen Druck zu erhalten, ist nur dann gültig, wenn beide Gase benutzt werden. Wird ein Gas fortgelassen, so hält man der grösseren Sicherheit halber in der entsprechenden Leitung etwas geringeren Gasdruck.

f) Brenner.

Obschon es ohne weiteres möglich ist, die beiden Gase durch ein gewöhnliches, mit Hähnen versehenes T-Rohr gemischt in einem Schlauche dem Lötrohre zuzuführen, so besteht doch darin eine gewisse Gefahr für das Zurückschlagen der Flamme, dass Knickungen des Schlauches eintreten können oder ein unbeabsichtigtes Darauftreten möglich ist.

Es empfiehlt sich daher, immer nur solche Lötrohre zu verwenden, bei welchen beide Gase in besonderen Schläuchen zum Mischhahn geleitet werden und dieser durch ein steifes Rohr mit der Lötspitze verbunden ist.

Um ein Zurückschlagen der Flammen mit Sicherheit zu verhindern, ist es erforderlich, dass der Gasstrom in der Lötspitze eine gewisse minimale Geschwindigkeit hat. Da nun der Gasdruck konstant ist, so müssen je nach der Grösse der zu verwendenden Flammen die Lötspitzen verschiedene Öffnungen besitzen.

Das Zwischenschalten von Röhren mit Drahtsieben bietet keinen sicheren Schutz, da die Siebe in vielen Fällen von der Flamme durchschlagen werden.

Der Gasdruck wird so gewählt, dass er für den grössten Brenner noch genügend stark ist. Für eine Bohrung der Lötspitze von 1 mm Durchmesser muss der Gasdruck mindestens 200 mm Wassersäule betragen.

Das Ingangsetzen der Brenner hat immer nur so zu geschehen, dass der Wasserstoffhahn zuerst geöffnet und das Gas entzündet wird; erst dann öffnet man vorsichtig den Sauerstoffhahn, bis zur Erzielung der gewünschten Mischung. Beim Löschen ist umgekehrt zu verfahren, weil sonst die Flamme sehr gerne zurückschlägt. Sehr zu empfehlen sind Mischhähne, welche ein durch eine Feder bewegtes Küken mit doppelter Bohrung besitzen; beim Öffnen und Schliessen findet der Durchlass der Gase in richtiger Reihenfolge statt.

g) Montage des Zersetzungsapparates.

Bei der Montage des Apparates ist besonders darauf acht zu geben, dass sämtliche Kanäle sauber ausgeputzt sind und sich keine Verunreinigungen in denselben befinden.

Die Diaphragmen sind mit besonderer Sorgfalt so einzusetzen, dass die mit Gummi belegte Seite den negativen Elektrodenflächen zugekehrt ist, also denen, an welchen sich das Wasserstoffgas entwickelt. Es ist darauf zu achten, dass keine Verschiebung der Löcher gegen die Bohrungen der Platten stattfindet, wodurch Verengungen der Kanäle entstehen würden.

Man kann sich durch Losschrauben der Ansatzstücke und Hindurchstecken einer passenden Stange die Arbeit erleichtern.

Man sorge dafür, dass der Apparat gut vom Erdboden isoliert ist und auch keine metallische Verbindung mit den Gasleitungen hat, ebenso ist zu untersuchen, ob die Isolationen am Apparate selbst in gutem Zustande sind.

h) Füllung.

Die Füllung des Apparates besteht aus einer ca. 10 prozentigen Lösung von reinster, raffinierter Pottasche in destilliertem Wasser, von 1 · 100 spezifischem Gewicht. Dieselbe darf keine bestimmbaren Mengen von Mineralsäuren und Chlor enthalten.

i) Inbetriebsetzung.

Bevor der Apparat gefüllt und angeschlossen wird, sind die Gasleitungen, Gasometer und Hähne in üblicher Weise auf ihre Dichtigkeit zu untersuchen. Die Gasometer sind ganz zu entleeren.

Nach dem Füllen des Apparates soll derselbe zunächst bei von den Gasleitungen abgezogenen Schläuchen eine kleine Zeit arbeiten, erst dann, wenn kein Schäumen der Lauge mehr eintritt, oder demselben abgeholfen ist, ist die Verbindung mit den Gasleitungen herzustellen.

Man hat nun darauf zu achten, dass keine zu grossen Druckunterschiede in den beiden Leitungen auftreten.

Nachdem an einer der nächstliegenden Stellen Gasproben entnommen sind und man sich von der Reinheit der Gase überzeugt hat (man verfährt hierbei am besten so, dass man das Gas mittels eines Gummischlauches in ein mit Wasser gefülltes und unter Wasser mündendes Reagensglas leitet, dieses mit dem Daumen verschliesst und der Öffnung einer Flamme nähert. Der Wasserstoff muss ruhig abbrennen und der Sauerstoff darf sich nicht entzünden), kann die Belastung der Gasometer bis zur gewöhnlichen Druckhöhe erfolgen.

k) Betrieb.

Damit die Kammern stets ganz mit Flüssigkeit gefüllt sind und die Ansammlung von Gasen in denselben verhindert wird, ist es unbedingt erforderlich, darauf zu achten, dass der Flüssigkeitsstand in den Gasabscheidern stets sichtbar bleibt.

Der Apparat zersetzt pro Kilowattstunde 134 ccm Wasser, welche nachgefüllt werden müssen.

Zum Nachfüllen darf nur destilliertes Wasser verwendet werden. Schäumt die Lauge anfänglich stark, so kann man etwas Petroleum in den Gasabscheider giessen.

Der Apparat ist alle vier Wochen auseinanderzunehmen und zu reinigen, die Flüssigkeit kann wieder verwendet werden.

Nimmt der Apparat zu viel oder zu wenig Strom an, so ist mit Hilfe eines Voltmeters die Spannung zwischen den einzelnen Elektroden zu kontrollieren. Zeigt eine Kammer keine oder nur geringe Spannung an, so ist durch metallische Teile ein Kurzschluss zwischen den beiden Elektroden erfolgt; ist die Spannung aber aussergewöhnlich hoch, so hat eine ganze oder teilweise Entleerung der Kammer durch verstopfte Zu- oder Ableitungskanäle stattgefunden.

In beiden Fällen ist der Apparat auseinanderzunehmen und einer gründlichen Reinigung zu unterziehen.

Es ist zu empfehlen, dass der Apparat so wenig wie möglich ganz ausgeschaltet wird; zu Zeiten geringen Konsums sowie über Nacht lässt man ihn, wenn thunlich, mit ganz geringer Stärke weiter arbeiten.

Stellt es sich nach längerer Benutzung des Apparates ein, dass einzelne Elektrodenflächen, an denen sich der Sauerstoff entwickelt, eine starke Oxydschicht zeigen und die betreffenden Kammern keinen Strom mehr durchlassen, so kann man dadurch abhelfen, dass die Pole des Apparates gewechselt werden.

Diese Operation ist jedoch nur unter Beachtung der grössten Sorgfalt auszuführen und ist der Apparat nicht eher wieder an die zu verwechselnden Leitungen anzuschliessen, bis er ganz reine Gase liefert.

Die Anlagekosten einer Anlage seines Systems für eine tägliche Leistung von 33 cbm Sauerstoff und 66 cbm Wasserstoff pro 24 Stunden berechnet Schmidt[1]) in nachfolgender Weise:

Anlagekosten bei Verkauf komprimierter Gase.

Grundstück von ca. 1200 qm	1000	Mk.
Gebäude: Fabrik ca. 150 qm Shedbau	8000	„
Bureau und Wohnung, ca. 100 qm, einstöckig	12000	„
1 Dampfkessel, 30 qm mit Mauerwerk und Schornstein	5000	„
1 Dampfmaschine mit Fundament und Rohrleitungen	6500	„
1 Dynamo 16,5 Kw.	1650	„
1 Schaltbrett mit Apparaten	400	„
1 Wasserzersetzer für 16,5 Kw. Aufnahme	9600	„
Nebenteile, Rohr- und Drahtleitungen, Heizung und Beleuchtung	5000	„
1 Gasometer für 20 cbm Sauerstoff, montiert . . .	2400	„
1 „ „ 40 „ Wasserstoff, „ . . .	3500	„
1 Gaskompressor für 50 cbm Sauerstoff in 10 Stdn. .	2700	„
1 „ „ 100 „ Wasserstoff in 10 Stdn.	4000	„
Zubehör, Rohrleitungen, Abfüllvorrichtung u. s. w. . .	600	„
Transmission, Riemen	1000	„
Mobiliar	1500	„
Montage, Frachten, Verpackung für die Anlage . .	2000	„
1000 Gasflaschen à 40 Mk. im Durchschnitt . . .	40000	„
Unvorhergesehenes und Inbetriebsetzung	3150	„
Summa	110000	Mk.

Die Betriebskosten und die Rentabilität einer solchen Anlage berechnet Schmidt:[1])

Betriebskosten bei Verkauf komprimierter Gase.

Kraftbedarf: 25 PS. für die Wasserzersetzung
5 „ „ „ Kompression am Tage
30 PS. im ganzen.

Kohlen: 1,5 kg pro PS. und Stunde bei 300 Tagen à 24 Stunden = 330000 kg à 15 Mk. pro Tonne	5000	Mk.
1 Geschäftsleiter	4000	„
1 Beamter	2500	„
3 Maschinistenarbeiter	4200	„
Schmier-, Putz- u. Ersatzmaterial, Dynamobürsten u.s.w.	2000	„
Übertrag	17700	Mk.

1) Nach direkten Mitteilungen an den Verfasser.

Übertrag	17700 Mk.
5 % Zinsen des Anlagekapitals	5500 „
10 % Amortisation	11000 „
Heizung, Beleuchtung, Wasser	600 „
Unvorhergesehenes und Reparaturen	1700 „
Summe	36500 Mk.

Bei einem heutigen durchschnittlichen Verkaufspreis von 4 Mk. pro Kubikmeter Sauerstoff und 1,25 Mk. pro Kubikmeter Wasserstoff können pro Jahr bei 10 % Gasverlust erzeugt werden:

9000 cbm Sauerstoff à 4 Mk. . . . . . . =	36000 Mk.
18000 „ Wasserstoff à 1,25 „ . . . . =	22500 „
	58500 Mk.
ab 10 % für Vertreter rund	6000 „
	52500 Mk.
Hierzu Nutzen an Verkauf von Flaschen, Ventilen u.s.w.	1500 „
	54000 Mk.
Ab Betriebskosten	36500 „
Überschuss	17500 Mk.

entsprechend einer 16prozentigen Superdividende.

Es resultieren also bei obigen Annahmen, dass beide Gase in komprimiertem Zustande verkauft werden, Selbstkosten von 1,35 Mk. pro Kubikmeter, woraus zu ersehen ist, dass der Sauerstoff allein die Rentabilität der Anlage bedingt.

Bedeutend günstiger stellen sich natürlich die Zahlen bei der Annahme, dass die Gase an Ort und Stelle verbraucht werden, keine Kompressionsanlage infolgedessen nötig ist, der Kraftbedarf von einer bestehenden elektrischen Anlage abgenommen werden kann und infolge der Einfügung in einen bestehenden Betrieb kein eigenes Beamtenpersonal erforderlich ist.

Betriebskosten ohne Kompression

Es würden sich dann, die drei möglichen Fälle der Gasgewinnung getrennt behandelt, die Anlage- und Gestehungskosten, wobei wir für letztere wieder zwei extreme Fälle für den Kraftpreis mit 1 und 5 Pfg. pro Kilowattstunde berücksichtigen wollen, in nachstehender Weise ergeben:

a) für Knallgas,

a) Verwertung beider Gase, also Knallgasverwendung.

Die Anlagekosten ermässigen sich infolge geringeren Raumbedarfes, Wegfall der Kraft- und Stromanlagen, der Kompressoren, der Bureau- und Wohnungsgebäude mit Mobiliar und des Vorrates an Gasflaschen auf rund 28500 Mk.

Es betragen daher die jährlichen Betriebskosten bei einem Kraftpreis für die Kilowattstunde von

	1 Pfg.	5 Pfg.
16,5 Kw. × 24 St. × 360 Tage = 142 560 Kw.-St.	1425 Mk.	7125 Mk.
1 Arbeiter	1400 „	1400 „
Ersatzmaterial u. s. w.	1000 „	1000 „
5 % Zinsen des Anlagekapitals	1425 „	1425 „
10 % Amortisation	2850 „	2850 „
Heizung, Beleuchtung, Wasser, Reparaturen u. s. w.	400 „	400 „
Summe	8500 Mk.	14200 Mk.

Die gesamten Selbstkosten pro Kubikmeter Knallgas betragen daher bei 27000 cbm Jahresproduktion 31 bis 53 Pfg. pro Kubikmeter.

b) Verwertung des Sauerstoffs allein.

b) für Sauerstoff,

Gegenüber den Anlagekosten bei a) tritt eine Verminderung des Anlagekapitals um den Wasserstoffgasometer mit Zubehör ein, so dass das Anlagekapital rund 25000 Mk. beträgt.

An Betriebskosten erwachsen:

	1 Pfg.	5 Pfg.
Kraft	1425 Mk.	7125 Mk.
1 Arbeiter	1400 „	1400 „
Ersatzmaterial u. s. w.	1000 „	1000 „
5 % Zinsen	1250 „	1250 „
10 % Amortisation	2500 „	2500 „
Diverse	400 „	400 „
Summe	7975 Mk.	13675 Mk.

Die gesamten Selbstkosten pro Kubikmeter Sauerstoff betragen daher bei 9000 cbm pro Jahr 0,88 bis 1,52 Mk. pro Kubikmeter.

c) Verwertung des Wasserstoffs allein.

c) für Wasserstoff.

Gegenüber a) wird der Sauerstoffgasometer erspart, daher Anlagekosten rund 26000 Mk.

Die Betriebskosten bestehen aus:

	1 Pfg.	5 Pfg.
Kraft	1425 Mk.	7125 Mk.
1 Arbeiter	1400 „	1400 „
Ersatzmaterial u. s. w.	1000 „	1000 „
5 % Zinsen	1300 „	1300 „
10 % Amortisation	2600 „	2600 „
Diverse	400 „	400 „
Summe	8125 Mk.	13825 Mk.

Die gesamten Selbstkosten pro Kubikmeter Wasserstoff betragen daher bei 18000 cbm pro Jahr 45 bis 77 Pfg. pro Kubikmeter.

Ausübung.

Die Schmidtsche Anordnung eignet sich speziell für kleinere Betriebe, indem sie sich vorhandenen Gleichstromlichtanlagen leicht anpasst. Infolgedessen haben sich die Apparate speziell für Löthzwecke in Accumulatorenfabriken in relativ kurzer Zeit mehrfach Eingang verschafft. Derzeit sind folgende mit Schmidtschen Apparaten versehene Anlagen im Betrieb:

Tabelle V.

Nr.	Anlage	Eingerichtet	Volt	Ampère
1	Accumulatorenfabrik Oerlikon . . .	Juni 1898	65	15
2	Rheinisches Stahlwerk	März 1899	110	160
3	Henry Tudor, Rosport, Luxemburg .	Januar 1900	110	15
4	Soc. Espanola del Acc. Tudor, Zaragoza	März 1900	70	30
5	Elektroch. Institut des Polyt. Zürich .	Juli 1900	110	15
6	The Tudor Accum. Co., Ltd. Manchester	August 1900	70	60
7	Soc. française de l'Acc. Tudor, Lille .	September 1900	110	60
8	Société Tudor, Bruxelles	Januar 1901	110	30
9	Fabrik elektrochem. Produkte, Wetzikon	Mai 1901	220	30
10	Accumulat.-Fabr. Oerlikon, Erweiterung	Juni 1901	65	30
11	Soc. ital. pel Carburo di Calcio, Terni	September 1901	110	30

Die Fabrikation und den Vertrieb der Schmidtschen Wasserzersetzer hat die Maschinenfabrik Oerlikon übernommen.

b) mit vollen, nicht leitenden Scheidewänden.

α) für Unterrichts- und Laboratoriumszwecke.

Demonstrationsapparate zur elektrolytischen Wasserzersetzung mit vollen, nicht leitenden Scheidewänden werden unter getrennter Auffangung der entwickelten Gase insbesondere für Vorlesungszwecke benutzt, um an Hand derselben nachzuweisen, dass das Wasser aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff besteht.

Ritters Apparate.

Wie Ostwald[1]) treffend bemerkt, finden wir das „Urbild der noch heute verbreiteten Apparatenformen“ in den vor über hundert Jahren von Ritter angegebenen Anordnungen[2]), von denen zwei des Vergleiches halber in den Figuren 21 und 22 wiedergegeben wird.

Auch bei dieser Gruppe von speziell für Vorlesungszwecke bestimmten Apparaten wird die Leitungsfähigkeit des zu zersetzenden Wassers durch Zusätze erhöht. Gewöhnlich wird mit einer 8—10 prozentigen verdünnten Schwefelsäure gearbeitet.

1) Ostwald: Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre 1890. 162.

2) Voigts Magazin für den neuesten Zustand der Naturkunde 2. 356, 1800.

Einen der einfachsten, jetzt noch gebräuchlichen Apparate stellt Fig. 23 dar.[1]) — Von den beiden, durch den Tubus des Gefässes *A*

Derzeitige Ausführungsformen.

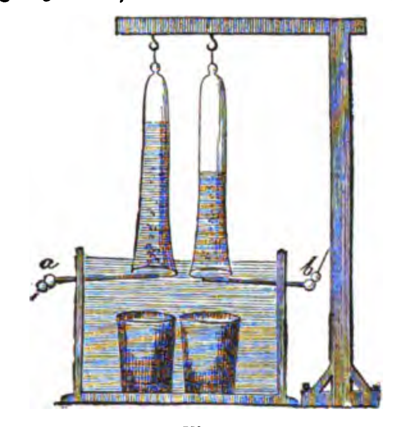


Fig. 21.

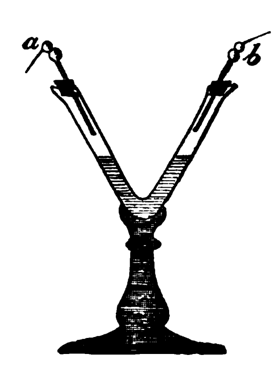


Fig. 22.

hindurchgehenden Platindrähten, die in dünne Platten endigen, steht der eine mit dem positiven, der andere mit dem negativen Pol einer galvanischen Batterie in Verbindung. Die entwickelten Gasmengen können an den, über die Elektrodenbleche gestülpten, graduierten Glasröhren abgelesen werden. Die Rohre sind natürlich vor Stromschluss mit dem Elektrolyten gefüllt. Da das Sauerstoffgas in dem Elektrolyten löslicher ist, als der Wasserstoff, und ferner am positiven Pole stets in geringer Menge Ozonbildung auftritt, so erhält man unter gewöhnlichen Umständen etwas weniger als 1 Vol. Sauerstoff auf 2 Vol. Wasserstoff. Bei Anwendung

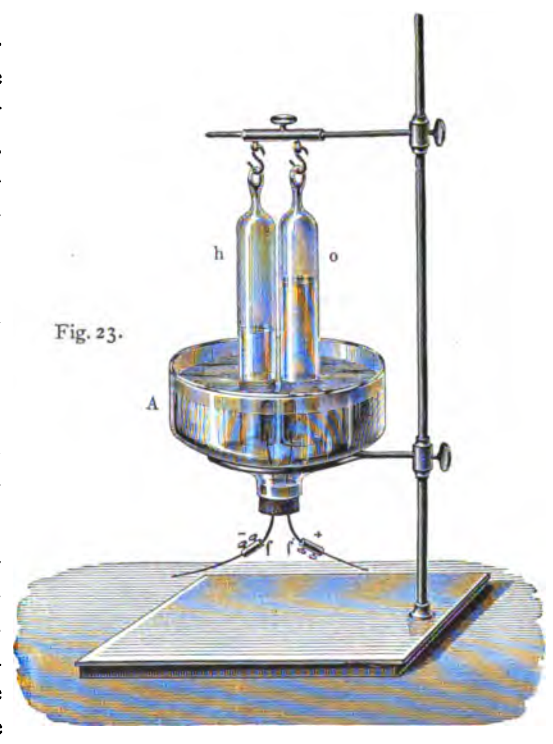


Fig. 23.

1) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, II, 1. 146.

von heissem Wasser wird die Bildung von Ozon zurückgedrängt und ein richtigeres Verhältnis zwischen den Gasvolumina erreicht.

Hofmanns Apparat

Die gebräuchlichsten Apparatenformen beruhen auf den von A. W. Hofmann beschriebenen Konstruktionen. Eine der neuesten Ausführungsformen ist die in Fig. 24 abgebildete.[1])

Der Apparat besteht aus einer U-Röhre zur Aufnahme des Elektrolyten (angesäuertes oder alkalisches Wasser). Die Schenkel derselben sind ziemlich lang und tragen oben Verschlusshähne. Im unteren Teile der Schenkel sind Platindrähte eingeschmolzen, welche die aus Platinblechen bestehenden Elektroden tragen. Die bei der Gasentwicklung verdrängte Flüssigkeit wird durch den Kautschukschlauch in ein verstellbares Sammelgefäss gedrückt. Lässt man den Strom einige Zeit einwirken, so kann man die Gasvolumina leicht ablesen und beim Ablassen der Gase aus den entsprechenden Hähnen dieselben unter Zuhilfenahme der charakteristischen Reaktionen nachweisen. Ebenso lässt sich die Anwesenheit des Ozons bei Verwendung sauren Wassers und bei gewöhnlicher Temperatur des Elektrolyten nachweisen.

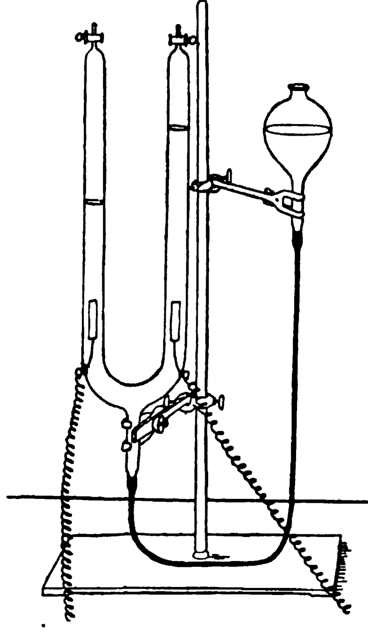


Fig. 24.

Die Apparate haben den Vorteil, dass man den Einfluss der Absorption durch ein längeres Arbeiten der Apparate vor dem Schliessen der Hähne vermeiden und behufs Vornahme der Reaktionen die Gase durch Heben des Vorratsgefässes zum beliebig schnellen Ausströmen bringen kann.

Eine Verbesserung der Hofmannschen Wasserzersetzungsapparate durch eine Überlaufsicherung und eingeschmolzene Platinelektroden mit auswechselbaren Glaskappen haben sich Geissler u. Co. in Berlin durch das D. G. M. 157840 vom 6. Juni 1901 schützen lassen.

Handelt es sich speziell darum, möglichst ozonreichen Sauerstoff für Vorlesungszwecke zu erhalten, so erhöht man die Konzentration der Schwefelsäure, indem man nur 5—6 Vol. Wasser auf 1 Vol. konzentrierte Schwefelsäure nimmt. Die Stromdichte wird erhöht, indem man nicht Bleche, sondern

---

1) Ostwald: Grundlinien der anorganischen Chemie 1900. 145.

feine Drähte aus Platin oder Platiniridium als Elektroden anwendet. Endlich hält man die Temperatur des Elektrolyten möglichst niedrig. So erhielt z. B. Soret[1]) bei einer Temperatur von 5—6° C. 3 % Ozon im Sauerstoff, bei Kühlung durch Eis und Kochsalz bis zu 6 %.

Buffs Apparat.

Einen speziell für die Darstellung ozonreichen Sauerstoffs bestimmten Apparat hat Buff angegeben.[2]) Derselbe ist in Fig. 25 dargestellt und ohne weitere Erklärung verständlich.

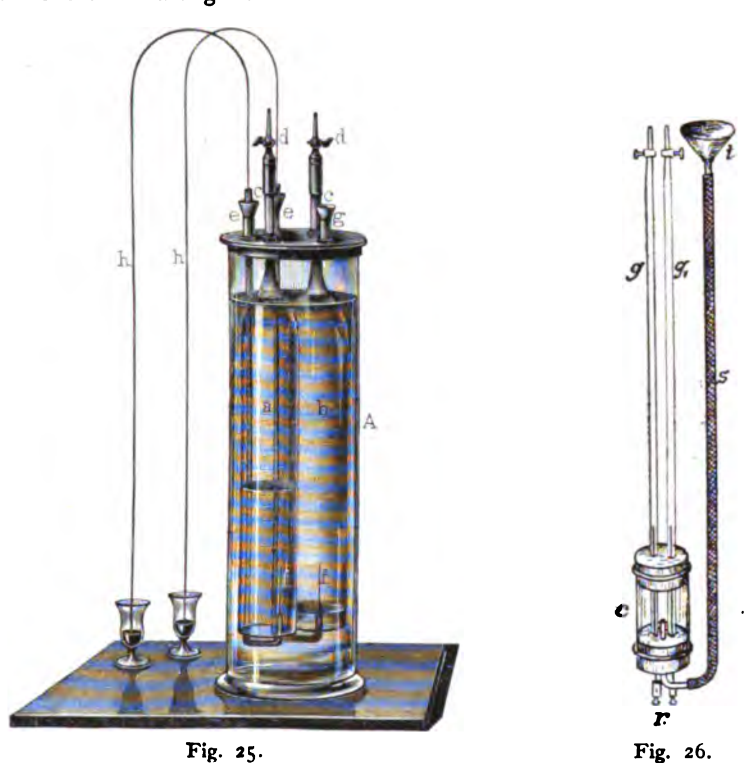


Fig. 25. Fig. 26.

Rosenfelds Apparat.

Einen mit den einfachsten Mitteln zusammenstellbaren und in allen seinen Teilen leicht auswechselbaren Demonstrationsapparat von M. Rosenfeld zeigt Fig. 26.[3])

Derselbe besteht aus einem 7 cm hohen und 3 cm breiten Cylinder *c*, welcher mit zwei gut passenden Kautschukstopfen versehen ist, von denen der obere zwei 70 cm hohe und 1 cm breite Gassammelrohre mit Hähnen trägt. Der untere, mit drei Öffnungen versehene Pfropfen trägt die zwei

---

1) Poggendorfs Annalen.

2) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie II. 1. 84.

3) Zeitschr. phys. und chem. Unterr. 1900. **13.** 261. — Chem. Ztg. Repertorium 1900. **43.** 373.

Elektroden und ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr *r*, über welches ein mit einem Trichter *t* versehener Kautschukschlauch *s* geschoben ist. Die Gassammelröhren, welche bei gleicher Höhe genau gleiches Volumen besitzen müssen, reichen fast bis zum unteren Stopfen herab, während das Röhrchen *r* 5 mm in das Innere des Cylinders hineinragt. Die Elektroden sind ca. 6 cm höher als der Cylinder. Der Apparat gestattet voltametrische Versuche in kürzester Zeit und mit schwachen Strömen auszuführen. Ein Erwärmen des Elektrolyten ist zweckmässig und kann durch Bestreichen der Rohre mit der Gasflamme erreicht werden.

Rebenstorffs Apparat

Rebenstorff[1]) hat angeregt, die Hofmannschen Wasserzersetzungsapparate auch als Voltameter zu verwenden. Es muss der Apparat dann, wie dies bei älteren Hofmannschen Anordnungen auch der Fall ist, den Fülltrichter nicht mittels eines Kautschukschlauches, sondern durch eine Glasröhre starr mit dem U-Rohre verbunden haben. An dem Trichterrohre sind dann zwei Marken anzubringen und wird die Zeit gemessen, innerhalb welcher die infolge der Gasentwicklung aus dem U-Rohre verdrängte Flüssigkeit in dem Trichterrohre von der unteren zur oberen Marke steigt. Die Lage der unteren Marke ist beliebig. Die obere Marke soll so angebracht sein, dass man bei Benutzung des Apparates als Voltameter nicht erst eine Umrechnung des Volumens des entwickelten Gases auf Normaldruck wegen des vorhandenen grösseren Druckes der Schwefelsäure vorzunehmen braucht. Dies wird dann der Fall sein, wenn die obere Marke annähernd in der Höhe des ersten Drittels des Niveauunterschiedes der bei unterbrochener Elektrolyse verbleibenden Flüssigkeitsschichten angebracht wird. Sind die beiden Marken in geeigneter Weise festgelegt, so ist das Gesamtvolumen der während des Ansteigens der Flüssigkeit von der unteren zur oberen Marke sich entwickelnden Gasmengen zu bestimmen. Das durch mehrmalige Messung gefundene Volumen wird auf 0° C. und den Normalbarometerstand unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes reduziert.

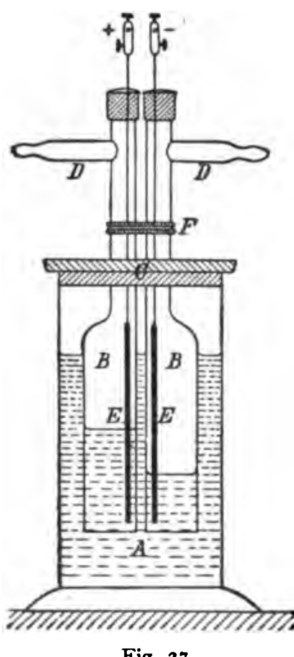


Fig. 27.

---

1) Zeitschr. phys. und chem. Unterr. 1900. **13.** 332. — Chem. Ztg. Repertorium 1900. **43.** 373.

Habermanns Apparat.

Habermann[1]) schlägt vor, die Glocken bei den in Rede stehenden Vorlesungsapparaten nach Fig. 27 von halbkreisförmigem Querschnitt herzustellen, um dadurch den Abstand der beiden Elektroden möglichst zu vermindern. Er erhält bei dieser Anordnung schon mit einer 50 elementigen Thermosäule eine sehr kräftige Wasserzersetzung, insbesondere wenn die Elektroden bis nahe an den unteren Rand der Gasglocken reichen. Die Glocken *B* sind in dem Standglas *A* und mit dem Kork *C* derart eingesetzt, dass die ebenen Wände derselben sich fast berühren. Die Glocken setzen sich oben in runde Röhrenansätze fort und tragen Schlauchansätze *DD'*. Die Glocken sind bei *F* durch ein flaches Korkstückchen und Bindfaden fest verbunden.

Verwendet man bei der Elektrolyse angesäuerten Wassers Palladiumkathoden, so absorbieren dieselben nach Graham[2]) ganz bedeutende Wasserstoffmengen und zwar bei Drahtkathoden über viermal so viel als bei Blechkathoden. Die stark reduzierenden Eigenschaften dieses occludierten Wasserstoffes haben Gladstone und Tribe untersucht.

β) Für technische Zwecke.

Der Grundgedanke, welcher den Vorlesungsapparaten für die Demonstration der elektrolytischen Wasserzersetzung zu Grunde liegt, also die Anwendung von Glocken aus nichtleitendem Material, welche über die Elektroden gestülpt werden, ist auch für technische Apparate von einigen Erfindern aufgegriffen worden, ohne dass derartige Apparate bisher in der Praxis in ausgedehnterem Maasse Fuss gefasst hätten.

Verfahren Ascherl 1894.

Am 9. November 1894 wurde E. Ascherl mit der Priorität vom 26. September 1894 ein österreichisches Privilegium Nr. 44/5862 auf einen „Apparat zur Wasserzersetzung mittels Dynamoströmen und zur Absaugung der entwickelten Gase“ erteilt.

Patentanspruch.

Der Patentanspruch lautet:

1. „Ein Apparat zur Wasserzersetzung mittels Dynamoströmen, gekennzeichnet durch isolierte Zersetzungsgefässe *a* mit je zwei Gasglocken *bb'*, unter welchen Metalldrahtbürsten *d*, die mit den bezüglichen Poldrähten der Dynamomaschine verbunden sind, von einer Welle in hin- und hergehende Bewegung versetzt werden, wobei die sich an den Bürsten bildenden, dadurch abgestossenen Gase aus den bezüglichen Glocken in Sammelrohre *g* und *h* abgeleitet werden.“

2. „In Verbindung mit dem unter 1. genannten Apparat eine Vorrichtung zum Absaugen der gebildeten Gase in Sammelbehälter, bestehend aus den in den Wasserbehältern *ll'* fest eingesetzten und mit denselben

1) Zeitschr. für ang. Chemie 1892. 323—328.

2) Compt. rend. 1869. **68.** 101. — Pogg. Ann. 1869. 136, 317 und 1069.

kommunizierenden Kesseln *kk'*, welche einerseits mit den bezüglichen Sammelrohren *gh* und andererseits mit Gaspumpen in Verbindung stehen, so dass durch das Sinken des vorher bei Bethätigung der Pumpen in

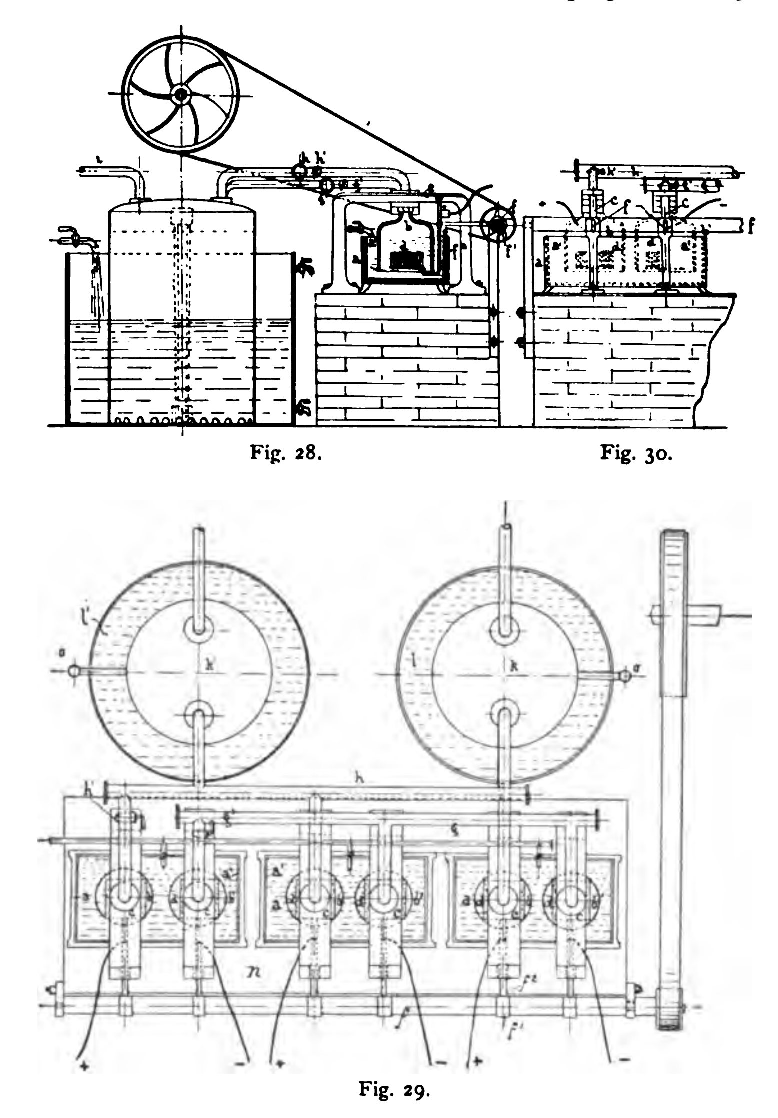


Fig. 28. Fig. 30.

Fig. 29.

die Kessel gehobenen Wassers eine Saugwirkung auf die Gefässe *a* ausgeübt wird."

Beschreibung.

In den beistehenden Zeichnungen stellt Fig. 28 den Apparat im Längsschnitt, Fig. 29 in der Draufsicht dar, während Fig. 30 eine Vorderansicht eines der Zersetzungsgefässe zeigt.

Der Wasserzersetzungsapparat besteht, wie ersichtlich, aus einer Anzahl von mit angesäuertem Wasser gefüllten Zersetzungsgefässen *a* aus Holz oder Metall, welche innen, behufs Isolierung, mit Glasplatten *a'* ausgelegt sind. In jedes dieser Gefässe tauchen zwei Glasglocken *b* und *b'*, die an den Ständern *c* befestigt sind und Bürsten *d* aus Silber- oder Platindraht überdecken, an welchen sich die bei der Zersetzung gebildeten Gasbläschen ansetzen. Um dieselben beständig von den Bürsten abzustossen und dadurch eine konstante Wirkung des Stromes und demgemäss eine schnellere Wasserzersetzung zu bewirken, sind die Bürsten an Hebeln *e* aus Hartgummi befestigt, welche an den Ständern *c* drehbar sind und mittels der auf exzentrischen Ausdrehungen f^1 einer beliebig angetriebenen Welle *f* sitzenden Zugstangen f^2 in rasche, hin- und hergehende Bewegung versetzt werden.

In die Hebel *e* sind starke Kupferdrähte eingezogen, welche mit den Metalldrahtbürsten verbunden sind und zur Stromleitung dienen, wobei der positive Pol der Dynamomaschine mit der einen Bürste unter der Glasglocke *b* und der negative Pol mit der zweiten unter der Glocke *b'* befindlichen Bürste verbunden ist.

Die Zersetzungsgefässe *a* sind auf eine isolierende Unterlage *n* (aus Asphalt) gestellt, um Stromverluste hintanzuhalten.

Sobald der Stromschluss hergestellt ist, findet sofort Wasserzersetzung statt; um den in den Glasglocken sich ansammelnden Sauerstoff und Wasserstoff getrennt zu erhalten, werden alle Glasglocken *b* mit einem Sammelrohr *h* und alle Glasglocken *b'* mit einem Sammelrohr *g* verbunden.

Diese Rohre sind mit Regulierhähnen *g' h'* versehen und führen in die Kessel *k* bezw. *k'*, welche in offene Wasserbehälter *l l'* fest eingesetzt sind, mit denen sie durch nahe an ihrem Boden angebrachte Öffnungen *m* in Verbindung stehen.

Die zur Gasabsaugung dienenden Kessel sind mit Standgläsern *o* armiert und durch Rohre *i* mit Gaspumpen in Verbindung gebracht, während die Behälter *l l'* mit Ein- und Ablasshähnen ausgestattet sind. Sollen die bei der Wasserzersetzung gebildeten und in den Glocken *b b'* der Zersetzungsgefässe *a* angesammelten Gase abgesaugt werden, so werden vorerst die Hähne *g' h'* geschlossen und die Kessel *k k'* mit den Gaspumpen in Verbindung gesetzt, welch letztere die bereits in den Kesseln vorhandenen Gase den Gasometern zuführen. Durch das Auspumpen der Kessel steigt das Wasser in denselben bis nahe an das obere Kesselende, worauf die Hähne *g' h'* entsprechend geöffnet werden.

Das dadurch zum Sinken gebrachte Wasser in den Kesseln übt eine Saugwirkung auf die Gase aus, welche durch die Sammelrohre *g* und *h* in die Kessel überströmen. Durch nahezu vollständiges Ablassen

des Absperrwassers mittels des unteren Ablasshahnes der Behälter *ll'* können die Kessel *kk'* vollständig mit Gas gefüllt werden, welches sodann durch die Gaspumpen in die Gasometer abgesaugt wird.

Nach Ansicht des Verfassers ist in der ganzen Anordnung kein neuer Erfindungsgedanke zu entdecken mit Ausnahme der Bewegung der Elektroden behufs Verminderung der Polarisation. Will man aber für letzteren Zweck schon mechanische Kraft verwenden, so wären jedenfalls andere Mittel zu finden, die das gleiche Ziel auf einfachere Weise erreichen. Die vorgeschlagene Anwendung von Silber als Elektrodenmaterial wäre bei saurem Elektrolyten überdies in der Praxis gar nicht durchführbar.

Ausübung. Das Verfahren hat auch keine industrielle Anwendung gefunden. Mit Ausnahme einer Demonstrationsanlage in einer Glasfabrik in Böhmen[1]) kamen keine weiteren Einrichtungen zur Ausführung. Bei dem Verfahren war speziell die Ausnützung der Knallgasflamme ins Auge gefasst worden.

Das Verfahren der El. A.-G. vormals Schuckert & Co. in Nürnberg ist, trotzdem es mit Scheidewänden aus nichtleitendem Material arbeitet, im Absatze A. c. besprochen, da es in übriger Beziehung den Garutischen Apparaten am Nächsten kommt.

Verfahren Schoop 1900. In diese Gruppe von Apparaten sind auch die in letzter Zeit aufgetauchten Konstruktionen M. U. Schoops einzureihen. Auf dieselben wurde das deutsche Gebrauchsmuster Nr. 141049 von 5. September 1900 mit folgendem Schutzanspruch erteilt:

Schutzanspruch. „Elektrolytischer Wasserzersetzungsapparat, gekennzeichnet durch in einiger Entfernung vom Boden angeordnete und in je eine oben hermetisch abgeschlossene, unten perforierte Glas- oder Kaolinröhre eingesetzte, massive oder hohle Elektroden aus Blei oder Stahlblech."

Deutlicher ist das, was Schoop an seiner Anordnung für neu hält, aus dem Anspruche des österreichischen Patentes Nr. 1285 ex 1900 zu ersehen:

1. „Elektrolytischer Wasserzersetzungsapparat, bestehend aus einem als Anode fungierenden Elektrolytbehälter, dessen Boden durch eine denselben bedeckende isolierende Schicht von jeder Berührung mit dem Elektrolyt geschützt ist, und einer Anzahl von auf dieser isolierenden Schicht aufruhenden, röhrenförmigen Kathoden, deren jede von einer nahe an ihr unteres Ende reichenden, nach oben hin geschlossenen Glas- oder Kaolinröhre umgeben ist, wobei die genannten Kathoden sowohl an ihren unteren, freien, als auch ihren oberen, von den nicht leitenden Röhren umschlossenen Enden Öffnungen besitzen, durch welche der Elektrolyt frei cirkulieren, bezw. das zwischen den isolierenden Röhren

---

1) Zeitschrift f. Elektrot. Wien 1895, 551.

und den zugehörigen Kathodenröhren abgeschiedene Wasserstoffgas in das Innere der Kathodenröhre gelangen kann, um von hier mit dem im Innern dieser Röhren selbst abgeschiedenen Wasserstoff durch vorteilhaft mit Glaswolle beschickte Röhrenansätze und ein diese letzteren aufnehmendes, gemeinsames Sammelrohr hindurch in den Gasometer oder zur Verbrauchsstelle geleitet zu werden."

2. „Eine abgeänderte Ausführungsform des unter 1. gekennzeichneten Wasserzersetzungsapparates, bei welcher anstatt des Elektrolytbehälters in diesem letzteren angeordnete, den Kathoden analoge und wie diese von Glas- oder Kaolinröhren umschlossene Bleiröhren als Anoden dienen, welche das gesonderte Aufsammeln und Nutzbarmachen des abgeschiedenen Sauerstoffs in der unter 1. bezüglich des Wasserstoffes für die Kathoden angegebenen Weise ermöglichen."

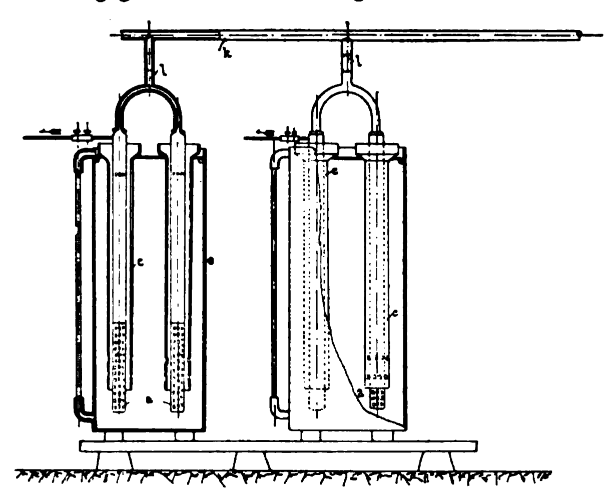


Fig. 31.

Ausführungsform.

Fig. 31 zeigt eine schematische Zeichnung eines Schoop-Zersetzers. Derselbe besteht aus zwei miteinander verbundenen Zersetzungszellen, deren jede vier Elektroden von paarweise verschiedener Polarität enthält.

Die röhrenförmigen Elektroden *a* sind in Erweiterungen der isolierenden Glas- bezw. Kaolinröhren *c* aufgehängt. Durch aufgegossene Masse aus isolierendem Material wird eine hermetische Abdichtung zwischen jeder Elektrode und der zugehörigen Röhre erzielt. Der untere Teil der Röhren *c* ist durchlocht.

Die Elektrodenrohre *a* sind an ihren unteren Hälften durchlöchert und innen mit feinem Bleidraht ausgefüllt, damit die Gasentwicklung an der Aussenseite sowohl als auch an der Innenseite des Mantels mit der gleichen Intensität vor sich gehe. Ausserdem befinden sich am oberen

Ende der Elektrodenrohre *a* einige Löcher für den Abzug der entwickelten Gase. Die Elektroden münden paarweise in ihr gemeinsames Sammelrohr *k*. Dieser Anschluss an das Sammelrohr geschieht durch Vermittelung eines mit Gewinde versehenen Zwischenrohres *l* aus Isolationsmaterial, damit die einzelnen Zersetzungszellen von einander isoliert sind.

Zweckmässig erhält jeder Kessel *e* ein Wasserstandsrohr zur Beobachtung des Säureniveaus.

Aus dem Vorstehenden ist zu ersehen, dass Schoop die in dem Patentanspruch 1. seines österreichischen Privilegiums beschriebene Konstruktion, nach welcher der als Anode dienende Elektrolytbehälter nur kathodisch geschaltete Elektrodenrohre enthält, während der Boden des Gefässes isoliert wird, nicht ausführt. Dieser Anordnung stünden auch mehrfache Bedenken entgegen. Abgesehen davon, dass die Ausnützung des Elektrodenmaterials, welche bei den Schoopschen Apparaten ohnedies keine günstige ist, durch diese Anordnung noch vermindert würde, bietet das Ausgiessen mit isolierenden Massen bei elektrolytischen Apparaten vielerlei Schwierigkeiten. Es ist einerseits schwer, ein isolierendes Material (Harze, feste Kohlenwasserstoffe etc.) zu finden, welches bei allen vorkommenden Temperaturen stets die gleiche Konsistenz besitzt. Entstehen aber einmal Risse in der Bodenschicht, so wird natürlich der Wasserstoff sauerstoffhaltig. Andererseits wäre bei der gewählten Anordnung gerade an der Begrenzung zwischen Isoliermasse und Anodengefäss die grösste Stromdichte. Es wären also Oxydationen der organischen Vergussmasse, wie sie auch bei den Schmidtschen Apparaten (an den Gummirändern der Asbestdiaphragmen) beobachtet wurden, und hiermit Verunreinigungen des Sauerstoffs unvermeidbar.

Eine Ansicht der ersten Versuchsanlage, mit welcher Schoop sein System im grösseren Maassstabe durchprobierte, zeigt Fig. 32.[1])

Schoop rühmt seinen Apparaten[2]) gegenüber den mit Diaphragmen arbeitenden Systemen eine grössere Betriebssicherheit und ideale Reinheit der Gase nach und wirft den Diaphragmenapparaten vor, dass, selbst bei nur geringen Undichtheiten in den Diaphragmen die Diffusion schon so weit gehen kann, dass der bereits Explosionsgefahr bedingende Gehalt von 6% Sauerstoff im Wasserstoff erreicht werden kann. Dafür ist der Widerstand der Apparate[3]) höher als bei anderen Systemen.

Die Gase treten unter einem Druck von rund 1 m Wassersäule aus. Vor dem Eintritt in die Gasometer werden sie durch Kalkmilch

---

1) Nach eingesandter Originalphotographie.

2) Zeitschrift f. Elektrot. Wien 1900. **37**. 444. Eclairage électr. 1900. **XXI**. 50. Elektro-chem. Zeitschrift. 1900—01. **10**. 224.

3) Nach direkten Mitteilungen an den Verfasser.

behufs Neutralisation der mitgerissenen Säure geleitet. Ein Auseinandernehmen der Apparate soll nur nach mehreren Betriebsmonaten erforderlich sein. Eine Abnützung der Elektroden, für welche in erster Linie Hartblei vorgeschlagen wird, soll nicht eintreten.

Ausbeute.

Als Ausbeute giebt Schoop für seine Apparate 68 Liter Sauerstoff und 136 Liter Wasserstoff pro elektrische Pferdekraftstunde an. Da man wohl eine nahezu theoretische Stromausbeute annehmen kann, so würde sich aus dieser Angabe eine Betriebsspannung von rund $2 \frac{1}{4}$ Volt berechnen. Da Schoop andererseits angiebt, dass bei Verwendung von

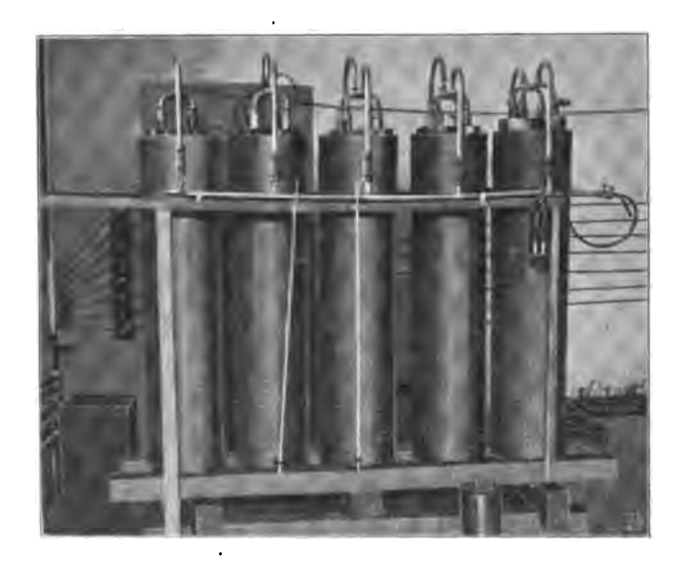


Fig. 32.

Bleielektroden mit saurem Elektrolyten je nach der Höhe der Stromdichte eine Gegen E. M. K. von 2,5 bis 3,5 Volt pro Apparat auftritt, so ist anzunehmen, dass die angeführten Ausbeutezahlen für Eisenelektroden mit alkalischem Elektrolyten gemeint sind, welche Arbeitsweise von Schoop auch als zulässig erklärt, jedoch als teurer in den Anlagekosten bezeichnet wird.

Betriebskosten.

Auf Grund dieser Angaben rechnen sich also für 3 cbm Gasgemisch 10,82 Kilowattstunden und bei einem Kraftpreis von 1 resp. 5 Pfg. pro Kilowattstunde an Kraftkosten für

1	cbm	Knallgas	3,6 — 18 Pfg.
1	„	Wasserstoff	5,4 — 27 „
1	„	Sauerstoff	10,8 — 54 „

bei Anwendung von Eisenelektroden.

Bei Anwendung von saurem Elektrolyten (Schwefelsäure vom spez. Gewichte 1,235) und Bleielektroden rechnet Schoop[1]) auf Grund der Betriebsdaten einer bestehenden Anlage eine Zellenspannung von 3,9 Volt bei kalter und 3,6 Volt bei erwärmter Säure. Es berechnen sich dann bei theoretischer Stromausbeute und ersterer Spannungsangabe 18,67 Kilowattstunden pro 3 cbm Gasgemisch. Es ergeben sich daher bei 1—5 Pfg. pro Kilowattstunde die Kraftkosten für

1 cbm	Knallgas	mit	6,2—31	Pfg.
1 „	Wasserstoff	„	9,3—46,5	„
1 „	Sauerstoff	„	18,6—93	„



Fig. 33.

Ausübung.

Die Schoopschen Wasserzersetzungsapparate wurden in einer Probeanlage kleineren Umfanges von den Kölner Accumulatorenwerken G. Hagen in Kalk a. Rhein versucht, und errichtete diese Firma eine Anlage für eine tägliche Produktion von 15—20 cbm Wasserstoff und 7,5—10 cbm Sauerstoff. Die Anlage besteht aus 18 in Serie geschalteten Zersetzungsapparaten für je 150—200 A. Das Schaltbrett enthält: 1 Weston Ampèremeter bis 250 A., 1 Voltmeter, 1 Stromrichtungszeiger, 1 Schwachstromausschalter, 1 Signalklingel, 2 Wassermanometer. Den Strom liefert eine Nebenschlussdynamo von 200 A. und 65 Volt. Der Selbstkostenpreis der Anlage beträgt rund 5000 Mk. und sollen mit derselben gegenüber der früheren Darstellung des Wasserstoffs für Lötzwecke jährlich mindestens 7000 Mk. erspart werden. Fig. 33 zeigt einen Teil dieser Anlage.

1) Nach schriftlichen Mitteilungen an den Verfasser.

Die gleiche Firma hat auch den Bau Schoopscher Apparate für fremde Reflektanten übernommen.

Verfahren Hazard-Flamand 1898.

Wenn auch nicht ausschliesslich für die Elektrolyse von Wasser ins Auge gefasst, wäre doch in dieser Gruppe von Apparaten eine Anordnung von Hazard-Flamand zu erwähnen, welche durch das D. R. P. 106499 vom 12. Juni 1898 geschützt wurde.[1])

Ausführungsform.

Der Erfinder bezeichnet seine Konstruktion als ein „Flüssigkeitsverschluss-Diaphragma“ für elektrolytische Apparate, besonders zur Elektrolyse des Wassers. Das Wesentliche des Diaphragmas, welches für elektrolytische Verfahren zur Gewinnung von Gasen im allgemeinen bestimmt ist und das Vermischen der mit den Gasen gesättigten Anoden- und Kathodenflüssigkeiten verhindern soll, ist aus den Figuren 34 u. 35 ersichtlich.

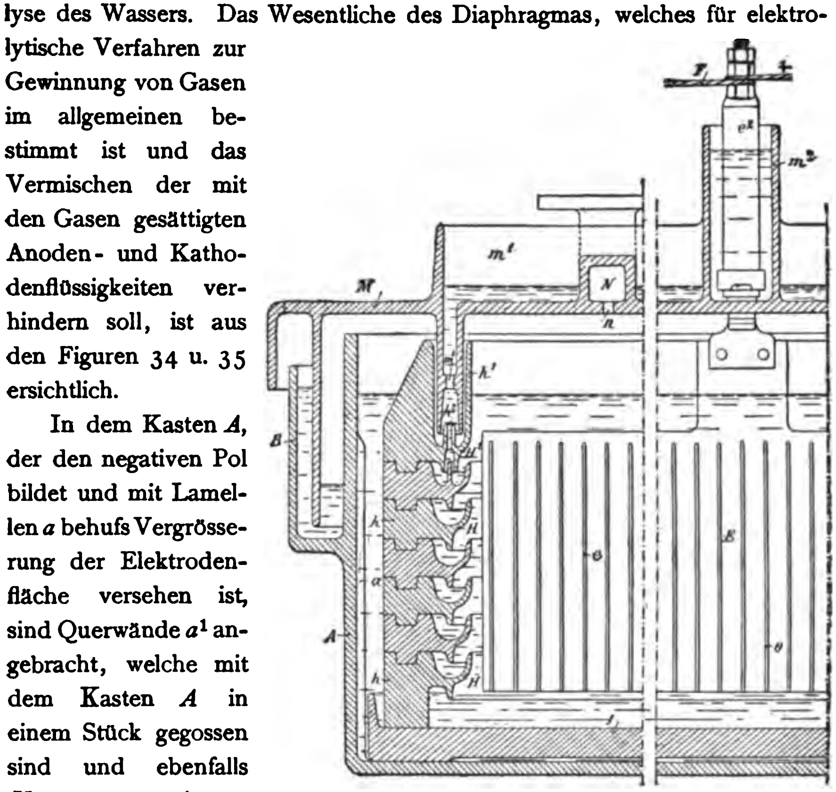


Fig. 34.

In dem Kasten *A*, der den negativen Pol bildet und mit Lamellen *a* behufs Vergrösserung der Elektrodenfläche versehen ist, sind Querwände a^1 angebracht, welche mit dem Kasten *A* in einem Stück gegossen sind und ebenfalls Vergrösserungsrippen a_2 aufweisen. Die tiefe Rinne *B* wird mit einer isolierenden Flüssigkeit gefüllt und nimmt den Deckelrand *M* auf. Letzterer ist durch die Ebonitklötze B_1 vom Elektrolytbehälter isoliert. Die Klemmschraube *D* dient zur Stromzuführung. In die durch die Querwände a^1 gebildeten Kammern ragen die ebenfalls mit Rippen *e* versehenen positiven Elektroden *E*. e^1 ist die Zuleitung, welche isoliert durch den Deckel geführt wird. Dieselbe ist in einer Glocke e^2 an-

1) Zeitschrift f. Elektroch. 1899—1900. 511.

geordnet und taucht in den cylindrischen Behälter m^2. Dieser ist mit dem Deckel aus einem Stück angefertigt und zum gasdichten Abschluss mit Paraffin ausgegossen. Die einzelnen positiven Leitungen werden natürlich parallel geschaltet. Die Anoden sind von Diaphragmen umgeben, welche aus länglichen Rinnen H von y-förmigem Querschnitt aus Ebonit, Porzellan, Glas u. s. w. bestehen. Die geraden Fortsätze dieser Ringe reichen nicht ganz bis zum Boden des nächst tieferliegenden Ringes. Um in dieser Lage gehalten zu werden, haben die Ringe an ihren Enden die Ansätze h (Fig. 34). Der unterste Ring ruht mit seinem seitlichen Fortsatz auf einer isolierenden Tasse I auf, welche verhindern soll, dass der am Gefässboden sich entwickelnde Wasserstoff in die Anodenkammern gelangt. Der oberste Ring H ist in eigentümlicher Weise ausgebildet zum Zwecke eines guten Verschlusses der Anodenzellen. In die hohe Rinne h^1 greift der Deckel M ebenfalls durch einen ringförmigen Ansatz m ein. Die Gase werden in zwei Kanälen N des Deckels gesammelt. Dieselben stehen durch entsprechende Bohrungen n mit den betreffenden Zellen in Verbindung. Von diesen Kanälen zweigen die Rohrleitungen ab. Durch die Rippen m^1 sind an dem Deckel Behälter gebildet, welche mit dem Innern des Zersetzungsgefässes kommunizieren und mit dem Elektrolyten gefüllt sind. Es wird hierdurch ein Gasaustritt während des Betriebes durch die Öffnungen h^2 und m^3 verhindert. Fällt aus Unachtsamkeit das Niveau in m^1, so treten die Gase durch m^3 ins Freie, ohne dass Mischung derselben im Innern des Apparates eintreten würde. Ebenso tritt keine Gasmischung ein, wenn durch Störungen in der Gasabfuhr der Innendruck steigt, indem dann die Gase, sobald das Niveau an dem unteren Rand der Glocke m angelangt ist, entweichen.

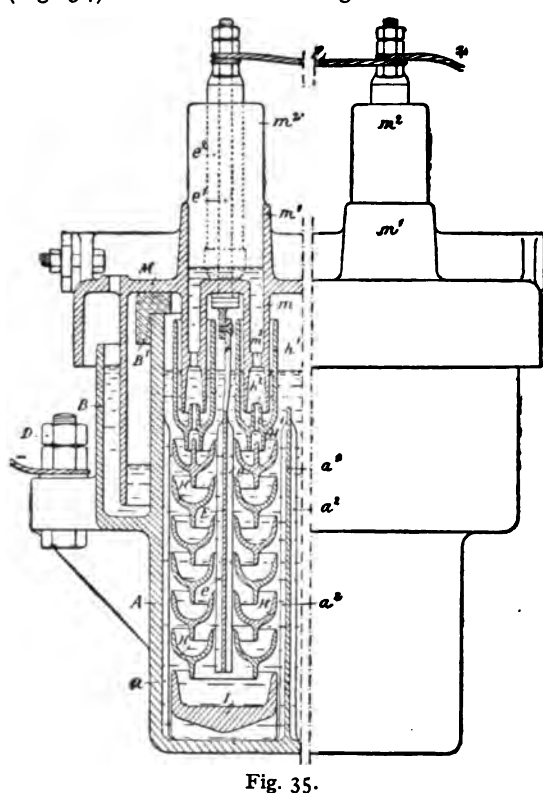


Fig. 35.

Von einer industriellen Verwertung dieser etwas komplizierten Anordnung ist nichts bekannt geworden.

Ausübung.

Den gleichen Erfindungsgedanken finden wir in dem französischen Patent Nr. 280374 von P. J. F. Verney.[1])

Verfahren Verney 1899.

Dieser Apparat soll in erster Linie für die elektrolytische Wasserzersetzung dienen, soll aber auch die Zerlegung anderer Elektrolyte zum Zwecke der Gewinnung von Gasen zulassen.

Der Apparat besteht aus einem oben offenen Kasten aus Metall, welcher durch eine Reihe von Scheidewänden, die mit dem Aussenkasten in einem Stück gegossen sind, in eine Anzahl von Abteilungen geteilt wird. Der Aussenkasten sammt den Scheidewänden bildet den einen Pol. Als zweiter Pol dienen Bleche, welche in die Abteilungen des Kastens hineinragen. Um diese Bleche sind in die Länge gezogene isolierende Ringe von y-förmigem Querschnitt angeordnet, welche mit dem unteren Fortsatz in die rinnenförmigen Ausweitungen des nächst tiefer gelegenen Ringes hineinragen, ohne auf demselben jedoch aufzusitzen. Es soll hierdurch genügende Durchlässigkeit für den Strom erreicht werden bei vollständiger Trennung der Gase.

Ausführungsform.

Es dürfte also nur eine Patentierung desselben Gegenstandes unter zwei verschiedenen Namen vorliegen.

Auch das Verneysche Verfahren hat, wenigstens so weit der Verfasser unterrichtet ist, keine Anwendung in der Praxis gefunden.

Ausübung.

Die beiden zuletzt beschriebenen Anordnungen erinnern in gewissem Sinne an manche jalousieartige Diaphragmen, wie sie für die technische Elektrolyse der Chloralkalien mehrfach in Vorschlag gebracht wurden.

c) Mit vollen oder durchbrochenen, leitenden Scheidewänden.

Ein neues Prinzip wurde bezüglich der Ausführung elektrolytischer Wasserzersetzungsapparate von P. Garuti in die Technik eingeführt. In dem ersten Anspruche seines am 25. Juli 1892 eingerichteten D. R. P. verlangt Garuti den Patentschutz für folgende Neuerung:

Verfahren Garuti 1893.

„Verfahren zur Elektrolyse, gekennzeichnet durch die Verwendung von metallischen, nicht völlig abschliessenden Scheidewänden zwischen den die beiden Elektroden enthaltenden Zellen, wobei die Nutzspannung so niedrig gewählt wird, dass an den Diaphragmen keine dauernde Zersetzung stattfindet, sondern der Strom hauptsächlich durch den neben den letzteren freibleibenden Spalt hindurchfliesst, zum Zweck, Zellen von grösserer Dichtigkeit, Festigkeit und Beständigkeit gegen die Einflüsse der Elektrolyse zu erhalten, als bei der Verwendung der bisher gebräuch-

Patentanspruch.

1) L'Ind. électro-chim. III. (1899), 31.

lichen Materialien, und trotzdem die Gefahr einer Wiedervereinigung der Endprodukte (Knallgasbildung) vollständig auszuschliessen."

Über diesen prinzipiell neuen Gedankengang Garutis sind in italienischen Fachzeitschriften[1]) einige aufklärende Mitteilungen erschienen. Garuti behauptet, dass die bis zu seiner Erfindung angewandten Diaphragmen zu hohen Widerstand aufweisen, sich zu rasch verbrauchen und dadurch namhafte Erneuerungen bedingen. Er wirft selbst den besten Diaphragmen die Möglichkeit vor, zu einer teilweisen Vermischung der Gase, sowie zur Bildung von Niederschlägen in den Poren des Diaphragmas und dadurch zu Widerstandserhöhungen Veranlassung zu geben.

Prinzip.

Thatsächlich hat vor Garuti niemand daran gedacht, bei der elektrolytischen Wasserzersetzung volle metallene Scheidewände in Gebrauch zu nehmen, da sich solche der Theorie nach bipolar schalten müssten, so dass an der der Anode zugekehrten Seite Wasserstoff, an der der Kathode zugekehrten Fläche Sauerstoff entweichen würde, ein Schaltungsprinzip, welches ja bei vielen elektrolytischen Verfahren praktisch angewendet wird. Man würde also auf beiden Seiten der Scheidewand Knallgasentwicklung erhalten, was ja gerade vermieden werden soll.

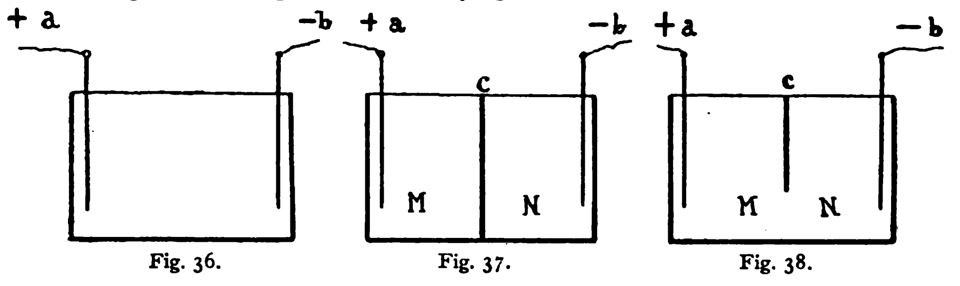


Fig. 36. Fig. 37. Fig. 38.

Bringt man in ein mit angesäuertem Wasser gefülltes Gefäss (Fig. 36) zwei Elektroden und trennt dieselben durch eine metallene Scheidewand *c* (Fig. 37), so erhält man in der That zwei getrennte Zersetzungsräume und tritt die metallene Scheidewand als bipolare Elektrode auf, so dass an der der Anode zugekehrten Seite Wasserstoff, an der anderen Sauerstoff entweicht.

Da, wie bereits mehrfach erwähnt, die elektrolytische Zersetzungsspannung des Wassers rund 1,5 Volt beträgt, so wird ein solcher, mit einer metallenen Scheidewand versehener Apparat mindestens 3 Volt Arbeitsspannung beanspruchen, damit an beiden Flächen des Mittelleiters Gasentwicklung auftritt. Hebt man nun den Mittelleiter so, dass die Flüssigkeit durch einen mehr oder weniger hohen Spalt zwischen *M* und *N*, Fig. 38 in Verbindung steht und setzt man die Spannung entsprechend

1) L'Elettricità 1899. **37**, 502. — L'Ind. électo-chim. **III**. 113.

herunter, so tritt die Gasentwicklung lediglich an den Endelektroden und nicht an dem Mittelleiter auf. Derselbe wird in diesem Falle nur dann zur bipolaren Elektrode, wenn man über 3 Volt Spannung in Anwendung bringt. Die metallene Scheidewand nimmt also so lange an der Elektrolyse nicht teil, als die Spannung die für eine einzelne Zersetzungszelle erforderliche Höhe nicht wesentlich überschreitet.

Nach den neueren Mitteilungen Buffas[1]) gebührt die Priorität dieser Beobachtung dem Italiener Del Proposto, während Garuti gemeinschaftlich mit Pompili den Gedanken technisch durchkonstruierte und durch Entwicklung verschiedener Formen von Apparaten für die elektrolytische Zersetzung des Wassers industriell verwertete.

Nach dem an früherer Stelle wiedergegebenen ersten Anspruche der deutschen Patentanmeldung präzisiert Garuti die grundlegende Form seiner Apparate in nachstehender Weise:

Ausführungsform.

„Eine Ausführungsform des Apparates gekennzeichnet durch nach Art einer Gasometerglocke in den Elektrolyt eingetauchten, mit zwei Sammelkammern versehenen Behälter, welcher die Elektroden umschliesst, und an dessen Wandungen die metallenen Diaphragmen parallel zueinander hermetisch schliessend verlötet sind, zum Zweck, durch den hydrostatischen Druck die Abtrennung der entwickelten Gase von den Elektroden zu beschleunigen, den Gasen den für ihre Verwendung passenden Druck mitzuteilen und Undichtigkeiten sofort erkennbar zu machen."

Bei seinen ersten Apparaten verwendete Garuti sowohl zur Herstellung der Elektroden, als für die dieselben enthaltenden Gefässe, sowie endlich für die metallenen Scheidewände Blei als Rohmaterial.

Die Zeichnungen über den ersten Garutischen Apparat beziehen sich, soviel man aus den Patentbeschreibungen entnehmen kann, auf ein, dem deutschen Patentamte vorgelegtes Modell für 17 Ampère Stromaufnahme.

Der in den Fig. 39 bis 44 dargestellte Apparat besteht aus einem Holzkasten *A*, welcher mit Bleiblech *a* ausgekleidet ist. Dieser Kasten dient zur Aufnahme des Elektrolyten, sowie des elektrolytischen Apparates selbst und steht auf Isolatoren *M*. Bei Anwendung von Bleielektroden wird 12prozentige Schwefelsäure als Elektrolyt angewendet.

Der eigentliche elektrolytische Apparat bildet einen rechtwinkligen, unten offenen Kasten (Fig. 43), welcher durch Metalllamellen in lange, schmale Abteilungen *n* geteilt ist. Diese Lamellen bilden die metallischen Wände für die Trennung der Gase. In die dadurch gebildeten Kammern sind mittels hölzerner Kämme, Fig. 44, die Elektroden eingeführt, und

1) Bulletin de l'Associat. des Ing. Electr. 1900. **11**, 305.

dienen diese Kämme gleichzeitig zur Isolation der Elektroden voneinander und von den metallenen Scheidewänden. Die Anordnung der Elektroden, ihre Verbindung mit der gemeinschaftlichen Stromzuführung, sowie die Stellung der Scheidewände ist am besten aus dem in Fig. 40 wiedergegebenen horizontalen Schnitt durch den Apparat zu ersehen, in welchem *n* die Metalldiaphragmen, *c C* den einen, *b* die Enden des zweiten Poles bezeichnet.

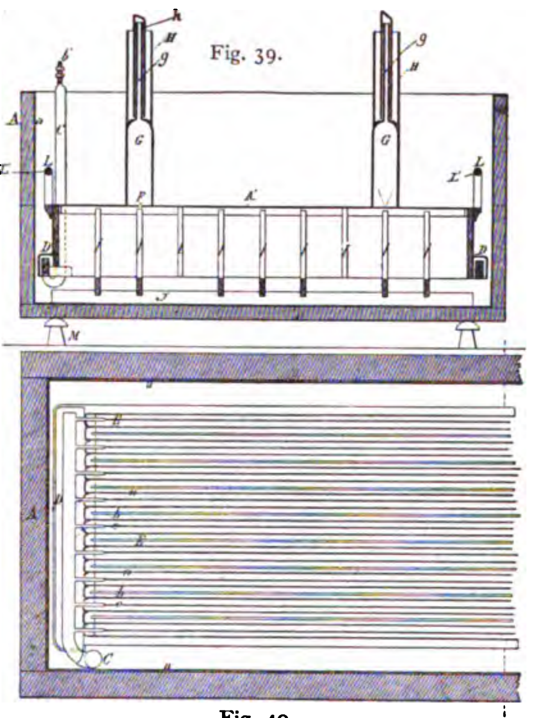

Fig. 39.

Fig. 40.

Die Elektrodenentfernung beträgt 10 bis 20 mm, die Höhe der Elektroden ca. 140 mm. Infolge der eintretenden Superoxydbildung werden die Anoden stärker als die Kathoden genommen und zwar erstere ca. 3, letztere ca. 1 mm.

Durch gabelförmige Holzteile, welche auf den Elektroden reiten, wird verhindert, dass dieselben mit dem gemeinschaftlichen Boden des umgestülpten Diaphragmenkastens in Berührung kommen. Ähnliche, kanellierte Holzteile isolieren die Elektroden seitlich von den Stirnflächen des Behälters. Ebenso sind natürlich die Kontaktflügel *O*, Fig. 42, welche die einzelnen gleichpoligen Elektroden parallel schalten, von den Stirnseiten des Diaphragmenkastens entsprechend zu isolieren. Es lassen sich daher, wenn die isolierenden Teile entfernt sind, die beiden Elektrodensysteme seitlich aus dem Diaphragmenkasten leicht herausschieben. An die Klemmschrauben *b' b"* (Fig. 41) wird die Zuleitung angeschlossen. Die durch die Diaphragmen gebildeten Räume sind abwechselnd durchlocht und münden deren Öffnungen in zwei parallel angeordnete Gaskammern *G* (Fig. 41 und 43). Die Höhe dieser Kammern, welche gleichzeitig als Druckregulatoren zu dienen haben, muss nach dem gewünschten Drucke geändert werden. Aus diesen Kammern treten die Gase durch Bleirohre *S* aus. Über

diese Ableitungsrohre sind etwas weitere Rohre *h* aus isolierendem Material (Porzellan oder Glas) gestülpt und an diese erst das Leitungs-

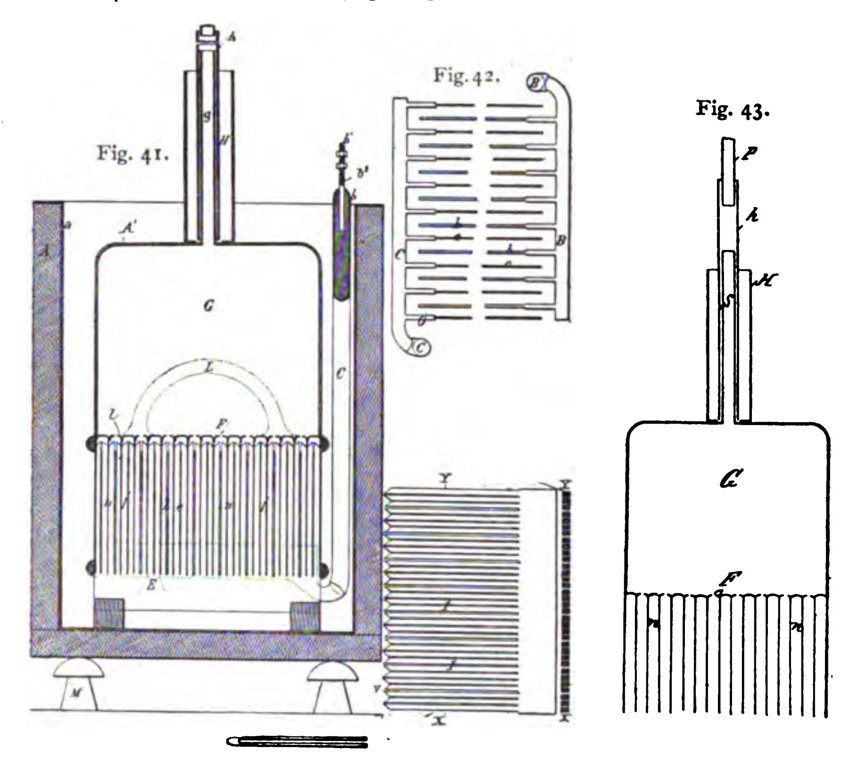


Fig. 41. Fig. 42. Fig. 43.

netz *P* angeschlossen, um auf diese Weise letzteres von dem Apparate elektrisch zu isolieren. Ein ebenfalls an die Gaskammer angelötetes Bleirohr *H* ermöglicht es, durch zwischen *H* und *S* eingefülltes Wasser einen gasdichten Verschluss zu erreichen.

Das ganze System von Elektroden und Scheidewänden ruht auf zwei ca. 6 cm hohen Holzleisten auf, um dadurch Kurzschlüsse infolge herabfallender Superoxydteile und Verstopfungen durch Niederschläge aus dem Elektrolyten zu verhindern. Zwei eiserne, mit Blei umkleidete Handgriffe *L* (Fig. 41) ermöglichen es, das ganze System aus dem Kasten zu heben. Als Stromdichte werden 2 Ampère pro □dcm als günstig für verdünnte Schwefelsäure von der vorstehend angegebenen Konzentration bezeichnet.

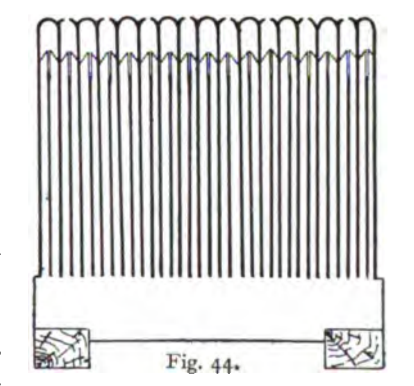


Fig. 44.

Varianten des Apparates.

In der deutschen Patentschrift beschreibt dann Garuti noch eine modifizierte Form seines Apparates, welche eine für industrielle Zwecke genügende Trennung der Gase ermöglicht. Dieselbe ist in den Figuren 45 und 46 dargestellt.

Der wesentlichste Unterschied dieser Modifikation gegenüber dem vorstehend beschriebenen Apparate besteht in einer Vergrösserung der Elektrodendistanz auf ca. 30 mm und einer Änderung in der Form der Scheidewände. Letztere gehen nicht durch den ganzen Apparat in gleicher Höhe, sondern verjüngen sich gegen die Mitte des Apparates, so dass die

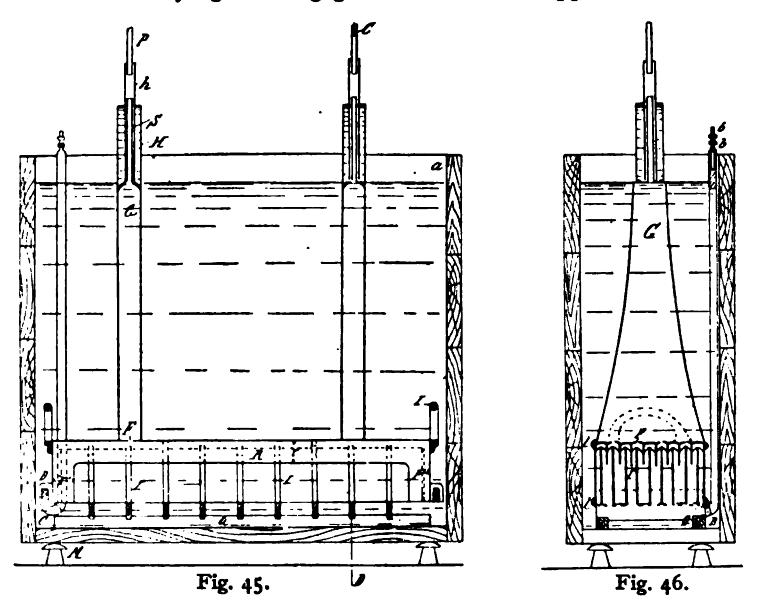


Fig. 45. Fig. 46.

wirksame Elektrodenfläche vergrössert wird. Dadurch ist natürlich eine grössere Gefahr für eine Knallgasbildung gegeben, welchem Umstande einerseits durch die obenerwähnte grössere Elektrodenentfernung, andererseits durch einen höheren Wasserdruck Rechnung getragen wird. Die Kammer *G* wird daher entsprechend erhöht. Bei dieser Anordnung erreicht Garuti bei gleicher Betriebsspannung wie bei dem auf Seite 54—55 beschriebenen Typ eine Stromdichte von 4 Ampère pro □dcm.

Durch die Erprobung der Garutischen Zersetzer in der Praxis und infolge der hierbei gesammelten Erfahrungen wurde die Einführung verschiedener Änderungen an den Apparaten erforderlich.

Nach den in den Fachzeitschriften der letzten Jahre enthaltenen Mitteilungen[1]) liess Garuti die Anwendung des Bleis als Rohmaterial

1) L'Elettricità 1899. **37**, 502. — L'Ind. électro-chim. 1899. **11**, 113.

für die Elektroden und Scheidewände fallen. Diese Änderung ist wohl auf die zu sehr störende Superoxydbildung zurückzuführen und zum grossen Teile wohl auch auf die geringe Festigkeit des Bleis, welche sich beim Garutischen Apparat mit seinen vielen, sehr schmalen Kammern

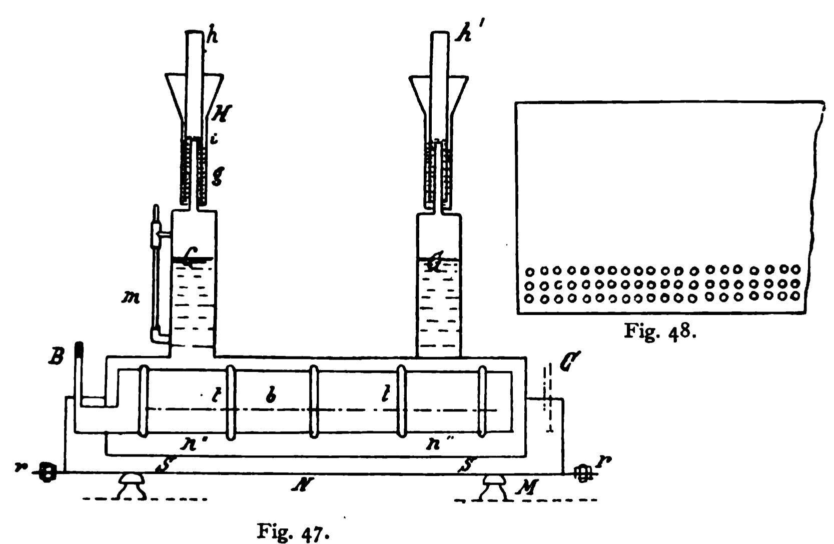


Fig. 47. Fig. 48.

besonders bezüglich Durchbiegung und Kurzschlüsse sehr unangenehm fühlbar machen musste. Garuti griff also, wie andere Erfinder vor ihm, zur Anwendung des Eisens. Dies erforderte natürlich auch eine

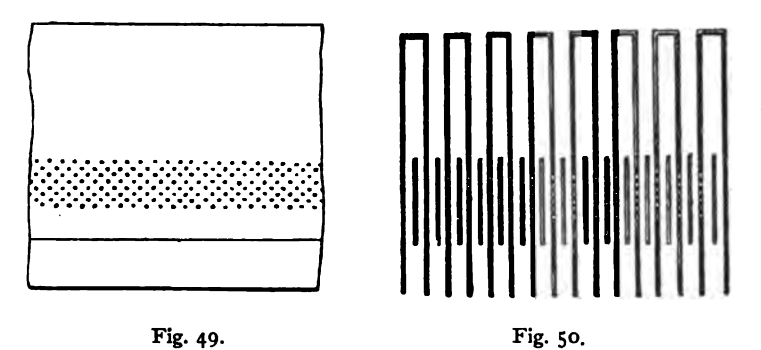


Fig. 49. Fig. 50.

Abänderung im Elektrolyten, als welchen Garuti ebenfalls verdünnte Ätzkalilösungen nahm.

Der Apparat als solcher (Fig. 47—50) behielt seine prinzipielle Form im grossen und ganzen bei, nur bestanden Aussenkasten sowohl, als elektrolytisches System aus Eisen.

Zur Erhöhung des Wirkungsgrades der Apparate wurde der Abstand der Elektroden voneinander auf 12 mm verringert, ebenso wurde der Abstand der unteren Elektrodenkante vom Boden des Aussengefässes auf 12 cm verringert. Die Scheidewände sind nicht mehr ganz voll, sondern enthalten ein 4 cm breites Band, welches fein durchlocht ist, und welches Garuti zuerst nach Fig. 48 am unteren Rande der Elektroden, später nach Fig. 49 mehr gegen die Mitte anordnete. Auf diese beiden Änderungen beziehen sich die D.-R.-P. 83079 und 106226, welche jedoch nicht auf den Namen Garutis, sondern auf den der Lizenzbesitzerin für Deutschland, der Société anonyme l'Oxyhydrique in Brüssel lauten. Ebenso beziehen sich darauf die englischen Patente Garuti und Pompili Nr. 23663/96 und 12950/1900.

In letzterem Patente beschreibt Garuti auch eine neue Ausführungsform für den Diaphragmenkasten, welcher bei den älteren, bei

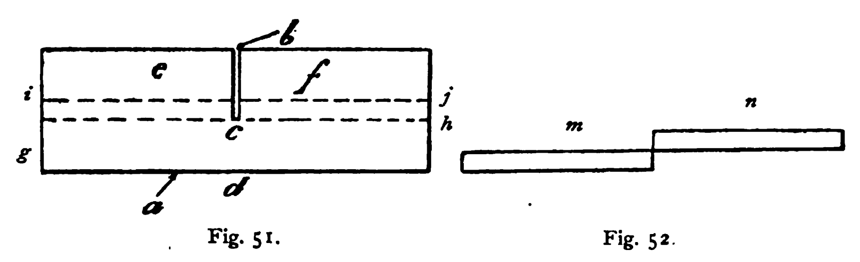


Fig. 51. Fig. 52.

grösseren Typs oft bis 2 m Länge erreichenden Apparaten anscheinend Fabrikationsschwierigkeiten bereitete.

Diese neue Art der Herstellung und Verbindung der Diaphragmenkästen besteht in folgendem:

Ein rechtwinkliges Blech von der Länge des Elektrolyseurs und ca. von der doppelten Höhe desselben wird nach Fig. 51 längs der

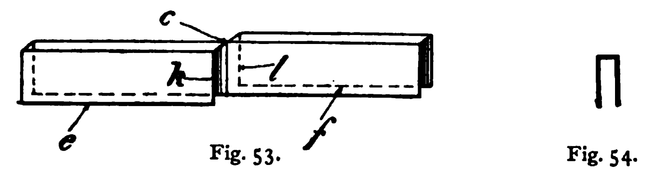


Fig. 53. Fig. 54.

Mittellinie *bc* etwas über die Hälfte eingeschnitten und dadurch in drei Teile *efg* geteilt. Die beiden Lappen *ef* werden nun längs der Linien *jih* zweimal im rechten Winkel gebogen und zwar jeder Lappen nach einer anderen Seite. Das Blech erhält dadurch die in Fig. 52 bis 54 in Grundriss, Schnitt und perspektivischer Ansicht gezeichnete Form.

Es werden dadurch zwei Zellräume *m* und *n* gebildet, von denen jeder die halbe Länge der verwendeten Platte hat. Beim Zusammen-

bauen des Diaphragmenkastens aus einzelnen solchen Elementen wird dann jede Kante *k* des einen Elementes mit der Kante *l* des nächsten Elementes verbunden. Die Verbindung zweier solcher Zellenelemente

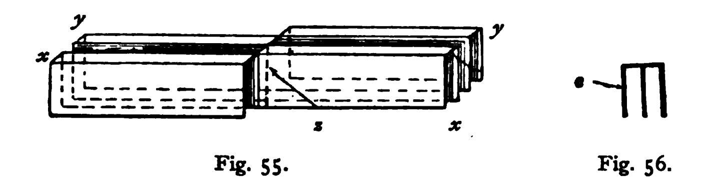


Fig. 55. Fig. 56.

xy ist in den Figuren 55 und 56 dargestellt. Die Linie *z* ist die Verbindungsstelle der beiden Zellenelemente. Die auf diese Weise erhaltenen Diaphragmenkästen (Fig. 57) enthalten also Zellen, die von der Mittellinie *rs* gerechnet auf der einen Seite oben offen, auf der anderen geschlossen sind. Enthalten nun z. B. alle Kammern *m* Anoden und alle Kammern *n* Kathoden, so entweichen die Gase getrennt zu beiden Seiten des Apparates. Durch diese Anordnung der Diaphragmenkästen erreichte Garuti eine grosse Vereinfachung der Verbindungsstellen gegenüber seinen älteren Konstruktionen.

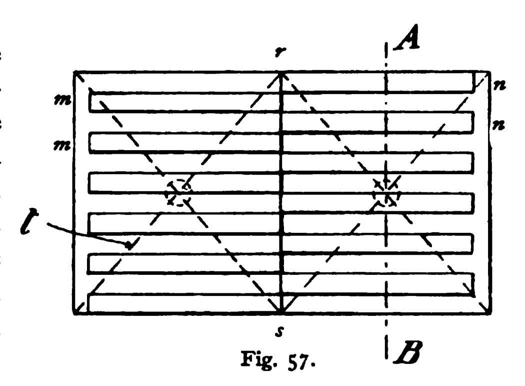


Fig. 57.

Alle isolierenden Teile bestehen aus Asbest, welcher von der verdünnten Ätznatronlösung nicht angegriffen wird. Lötungen mit Blei oder Zinn sind vermieden.

Die Scheidewände überragen die Elektroden an deren unteren Kante, doch ist noch genügend Zwischenraum bis zum Boden des Gefässes für die Ablagerung von Verunreinigungen aus dem Elektrolyten gelassen. Die Trennung der Gase soll hierdurch eine vollkommenere geworden sein. Da die Elektrolyseure vollständig geschlossen sind, absorbiert der Elektrolyt keine Kohlensäure aus der Atmosphäre. Die Gaskammern wurden keinen nennenswerten Veränderungen unterworfen, nur wurde an einer derselben ein Wasserstandsglas angebracht. Der hydraulische Verschluss für die Gasableitung wurde beibehalten. Die Apparate werden normal für Stromaufnahmen von 200 bis 400 Ampère ausgeführt.

Die neueste Ausführungsform eines Garutischen Apparates zeigen die Fig. 58 und 59 und sind dieselben einer Abhandlung Buffas[1]) entnommen, welcher kürzlich vor der Assoziation des Ingénieurs Electriciens in Lüttich einen Vortrag über diesen Gegenstand hielt.

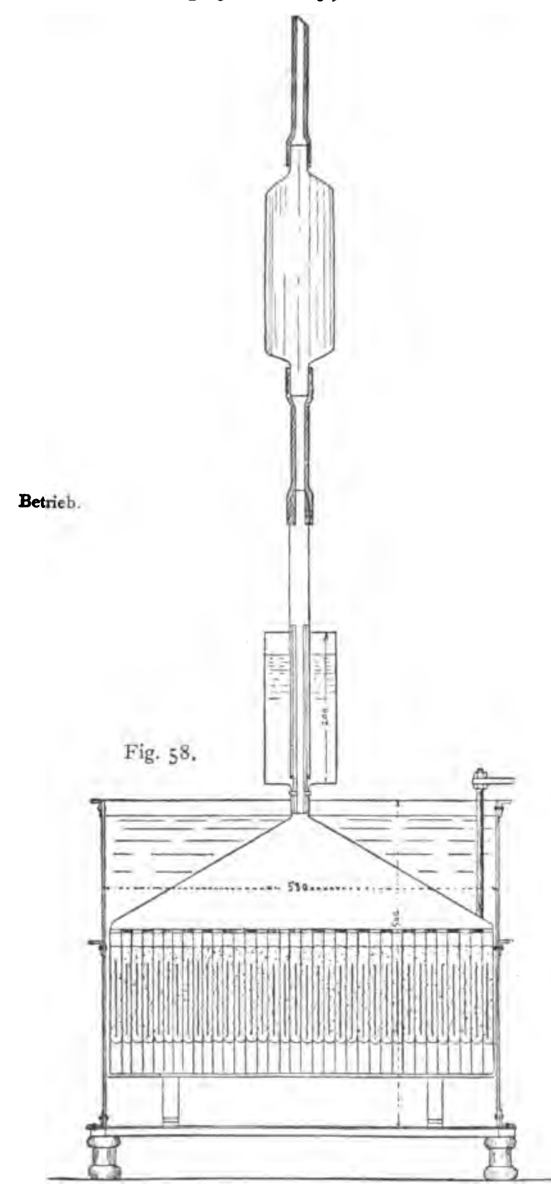


Fig. 58.

Del Proposto, der geistige Urheber der Garutischen Apparate, hat auch selbst eine Anordnung konstruiert, welche aus vier dünnen, in einer Spirale aufgerollten und durch isolierende Stäbe voneinander getrennten Stahlblechen besteht, von denen zwei als Elektroden und zwei als Diaphragmen dienen.

Betrieb.

Bezüglich des Betriebes der Garutischen Apparate kann im grossen und ganzen das bereits an früherer Stelle bei Wiedergabe der Schmidtschen Betriebsvorschriften gesagte gelten. Aus den diesbezüglichen Angaben Buffas wäre noch zu erwähnen:

Die Gase werden mittels eiserner Rohrleitungen, welche isolierende Kautschukstücke enthalten, zu den Gasometern geführt. Die in Fig. 58 dargestellten Erweiterungen in den senkrechten Rohrteilen halten Schaum und Flüssigkeitsteilchen zurück. Aus der gleichen Zeichnung sind auch die hydraulischen Ventile ersichtlich, welche ein Vermischen der Gase im Elektrolyseur durch zu hohen Gasdruck in demselben verhindern. — Nachdem die Gase einige Zeit in den Gasometern verblieben sind, um den Wasserdampf verdichten

1) Bulletin de l'Assoc. des Ing. Electr. 1900. **11**, 305. — Nernst-Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie 1901. **VII**. 338.

zu lassen, gelangen dieselben zur Kompression. Auch Garuti schmiert die Kompressionscylinder für den Sauerstoff nur mit Wasser, da der komprimierte Sauerstoff die Schmieröle unter Explosion zur Entzündung bringt.

Auch bei den Garutischen Anlagen wird ein Sicherheitsapparat angewendet, um die Vermischung von Gasen im Elektrolyseur sofort anzuzeigen. Es werden so wie bei Schmidt zwei schwache Gasströme abgeleitet und über ein Stückchen Platinschwamm geführt. So lange die Gase rein sind, brennen sie mit ruhiger Flamme ab. Das Auftreten kleiner Explosionen und das Erlöschen der Sicherheitsflamme zeigt eingetretene Mischung an. Es ist natürlich durch Waschflaschen und Sicher-

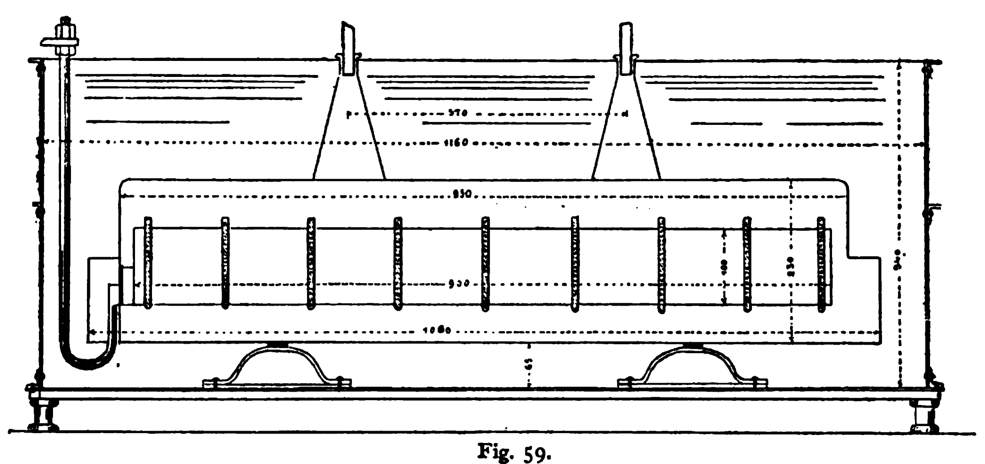


Fig. 59.

heitsdrahtnetze dafür gesorgt, dass die Explosion sich nicht in das Innere des Elektrolyseurs weiter fortsetzt.

Das sonstige Zubehör der Garutischen Anlagen besteht aus den üblichen Manometerrohren, einem Kontrolvoltmeter für die Bäder und Verteilungsapparaten für das Wasser.

Reinheit der Gase.

Nach Buffa liefern die Garutischen Apparate Wasserstoff von 98,9 % nach der chemischen Analyse oder von 98,5 % nach der mittleren Dichte. Der Sauerstoff ist 97 prozentig. Sind reinere Gase erwünscht, so kann natürlich ebenso, wie bereits bei dem Schmidtschen Verfahren erwähnt, dieses Ziel mittels Durchleiten durch glühende Rohre oder über Kontaktsubstanzen erreicht werden.

Bei den Garutischen Anlagen wird die Reinheit des Wasserstoffs für gewöhnlich nicht durch chemische Analyse bestimmt, sondern durch einen von Bassani konstruierten Dichtigkeitsmesser ermittelt.

Derselbe beruht nach Buffa[1]) auf dem Gesetze von Graham, nach welchem die Ausströmungsgeschwindigkeit eines Gases durch eine Öffnung umgekehrt proportional ist der Quadratwurzel aus der Dichtigkeit.

In dem Bassanischen Dichtigkeitsmesser wird in einer beweglichen Glocke eine bestimmte Menge Gas angesammelt und dieses durch eine sehr enge Öffnung austreten gelassen. Den Bewegungen des Gases entspricht die Veränderung des Niveaus einer Quecksilbermasse, welche die Glocke umgiebt und von unten in dieselbe eindringen kann. Beginn und Ende der Bewegung werden elektrisch auf einen Sekundenzähler übertragen, der die Ausströmungsdauer genau bestimmt. Durch entsprechende Vorrichtungen wird der Einfluss der Temperatur und des atmosphärischen Druckes vorher ausgeschlossen.

Betriebskosten.

Über die Betriebskosten der Garutischen Apparate machte Winssinger[2]) bereits 1898 einige Angaben. Nach demselben wurden in einem technischen Betriebe in Brüssel pro Ampèrestunde 0,4 l Wasserstoff und 0,2 l Sauerstoff erhalten. Ein normaler Apparat von 350 Ampère und 2,5 Volt erzeugt also pro 24 Stdn. 1,68 cbm Sauerstoff und 3,36 cbm Wasserstoff. Die täglich erforderliche Energiemenge beträgt daher 21000 W.-Stdn., womit zusammen $1{,}68 + 3{,}36 = 5{,}04$ cbm der beiden Gase erhalten werden. Der durchschnittliche Energieverbrauch ist daher 4166 W.-Stdn. pro Kubikmeter der beiden Gase. Diese Zahlen gab Buffa in dem mehrfach angeführten Vortrage als auch für jetzt noch geltend an. Es beträgt daher die Stromausbeute rund 96 %, die Energieausbeute 57 %.

Wird die verbrauchte Energie nur auf das eine oder das andere der beiden Gase berechnet, da ja in vielen Fällen nur die Gewinnung des einen Gases Endzweck sein kann, so erhält man einen Energieverbrauch von 12500 W.-Stdn. pro Kubikmeter Sauerstoff oder von 6250 W.-Stdn. pro Kubikmeter Wasserstoff.

Die Betriebsspannung schwankt je nach der Zusammensetzung des Elektrolyten und beträgt nach Buffa (l. c.) für

mit H_2SO_4 angesäuertes Wasser		3,00 Volt
NaOH	21° B.	2,45 „
KOH	16° B.	2,55 „
KOH	18,5° B.	2,45 „

Bei einem Kraftpreis von 1 bis 5 Pfg. pro Kilowattstunde belaufen sich die Kraftkosten

1) Bull. de l'Assoc. des Ing. Electr. 1900. **11**, 305. — Nernst-Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie 1901. **VII**. 341.

2) Chem. Ztg. 1898. **22**, 609.

pro 1 cbm	Sauerstoff	auf	12,5	bis 62,5	Pfg.
„ 1 „	Wasserstoff	„	6,25	„ 31,25	„
„ 1 „	Knallgas	„	4,16	„ 20,83	„

In diesen Zahlen sind natürlich Amortisation und Verzinsung der Anlage, Patentlizenz, Bedienung und Elektrodenverbrauch nicht inbegriffen.

Bei der in Rom aufgestellten Anlage kostet das Kilowatt pro Jahr 77,28 Mk. Dies entspricht also rund 1 Pfg. pro Kilowattstunde. Bei diesem Kraftpreise sollen die Gesamtbetriebskosten für 1,5 cbm Knallgas nach Buffa, jedoch ohne Amortisation und Zinsen, 16 Pfg. betragen. Es entfällt daher je nach der Verwendungsart auf

1 cbm	Sauerstoff	32 Pfg.
1 „	Wasserstoff	16 „
1 „	Knallgas	10,6 „

Zinsen und Amortisation erhöhen diese Beträge bei

1 cbm	Sauerstoff	auf	60 Pfg.
1 „	Wasserstoff	„	30 „
1 „	Knallgas	„	20 „

Die Kompression der Gase steigert die Betriebskosten für

1 cbm	Sauerstoff	auf	68 Pfg.
1 „	Wasserstoff	„	34 „
1 „	Knallgas	„	22,6 „

Bei dieser geringen Erhöhung der Betriebskosten durch die Kompression ist aber nicht anzunehmen, dass Amortisation und Zinsen des Flaschenvorrates hierin inbegriffen seien.

Anlagekosten.

Die Kosten einer 100pferdigen Anlage inklusive Gebäude, Motor und Dynamos, 51 Apparaten à 400 Ampère, 2 Gasometern à 100 und 50 cbm beziffert Buffa mit 56000 Mk. und erhöht diesen Wert auf 80000 Mk., wenn Transformation des Stromes und Kompression der Gase erforderlich ist. Die Anlagekosten des erforderlichen Flaschenvorrates dürften aber in diesen Summen ebenfalls nicht inbegriffen sein.

Ausübung.

Anlagen nach dem Garutischen System sind für verschiedene Zwecke in Rom, Tivoli, Terni, dann bei der Société l'Oxyhydrique in Brüssel und den Sauerstoff- und Wasserstoffwerken in Luzern in Betrieb. Ausserdem soll die Société de Montbard gemeinschaftlich mit der vorerwähnten Brüsseler Gesellschaft eine Anlage im Bau haben, welche in Montbard über 60 HP. verfügt und in 20stündigem Betriebe täglich 180 cbm Wasserstoff und 90 cbm Sauerstoff erzeugen wird. Diese mit einer Million Francs gegründete Gesellschaft wird den Namen „L'Oxyhydrique française" führen.

Fig. 60 giebt eine Ansicht der Garutischen Wasserzersetzungsanlage in Brüssel, welche Ansicht der letzten Schoopschen Veröffentlichung[1]) entnommen ist.

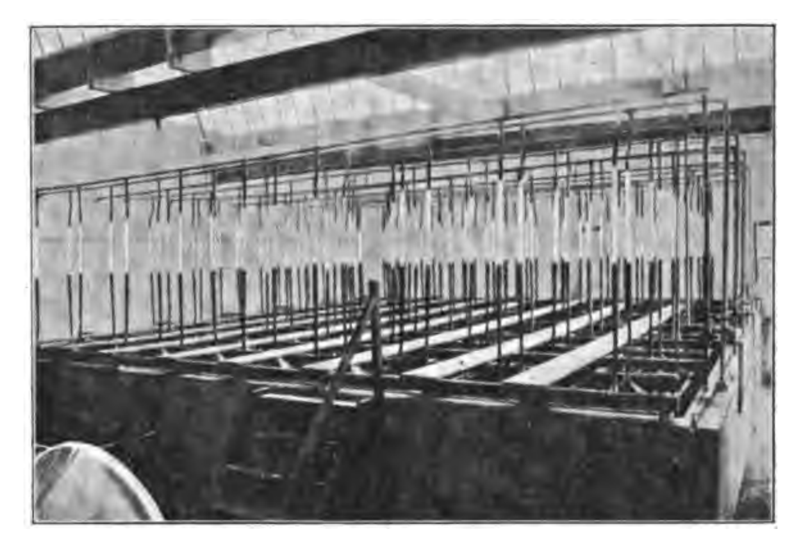


Fig. 60.



Fig. 61.

Über die Anlage des Sauerstoff- und Wasserstoffwerkes Luzern macht Schoop nachstehende Angaben[2]):

1) M. U. Schoop, Die industrielle Elektrolyse des Wassers. 1901. 119.
2) Ebenda 122.

Der Dreiphasenwechselstrom wird mit 1500 Volt vom Elektrizitätswerke Rathhausen bezogen und in einem rotierenden Transformator auf 75 voltigen Gleichstrom umgeformt. Aufgestellt sind 16 grosse und 32 kleine Elektrolyseure, welche in 24 Stunden rund 50 cbm Sauerstoff und 100 cbm Wasserstoff herstellen. Die entsprechenden Gasometer fassen 60 bezw. 120 cbm. Die beiden Kompressoren bewältigen zusammen 44 cbm Gas pro Stunde.

Der Sauerstoffkompressor ist von Thirion in Paris geliefert und verdichtet bei 150 Atmosphären 8 cbm Sauerstoff pro Stunde mit einem Kraftverbrauch von $2^1/_2$ HP. Der Wasserstoffkompressor von Schütz in Wurzen verbraucht 7 HP. für eine Leistung von 36 cbm Wasserstoff pro Stunde bei 200 Atmosphären.

Fig. 61 zeigt eine Ansicht der Elektrolyseure in Luzern.

Eine genauere Beschreibung der Anlage in Rom giebt Buffa in dem bereits erwähnten Vortrage[1]) und sei im Nachstehenden der von Borchers[2]) gebrachte Auszug angeführt:

Die Anlage wurde unter der Leitung des Obersten Bossi und des Hauptmanns Bassani ausgeführt. Eine schematische Skizze zeigt Fig. 62.

In derselben bezeichnen: *A* Speisekabel (2000 Volt), *B* automatischer Ausschalter, *C* Transformatoren, *D* Sicherungen, *E* Umschalter, *J* automatischer Ausschalter, *L* Signallampe, *M* asynchroner einphasiger Motor, *P* Batterieschalter, *R* Widerstand, *S* Rheostat, *V* Voltmeter, *a* Ampèremeter, *p* Pole der Wechselstromleitung, *q* Pole der Gleichstromleitung, *r* Gleichstromschalter, *v* Elektrolysiergefässe.

Die Anlage dient für die Herstellung von Wasserstoff für die Luftschifferabteilung der italienischen Armee und ist an Stelle einer chemischen Wasserstofffabrik getreten, in welcher man dieses Gas durch Lösen von Eisen in Schwefelsäure herstellte. Nach der alten Methode erhielt man ein Gas, von welchem 1 cbm 160 gr wog, während reiner Wasserstoff nur 89 gr pro Kubikmeter wiegt.

Die Energie wird in Form von 2000 voltigem (bei 52 Phasen) Wechselstrom von dem Elektrizitätswerk an der Porta Pia entnommen, welches wieder seine Kraft von den etwa 27 km entfernten Tivolifällen erhält. Der Primärstrom wird auf drei Transformatoren von Ganz u. Co. zu je 30 Kw. verteilt. Die Sekundärwicklungen der Transformatoren laufen auf der einen Seite in eine einzige Leitung zusammen, auf der anderen Seite gehen sie in drei Leitungen über, in welchen automatische

1) Bull. de l'Assoc. des Ing. Electr. 1900. **11**, 305.

2) Nernst-Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie 1901. **VII**. 336.

Unterbrecher eingeschaltet sind. Von einem Schaltbrett aus wird nun der Strom drei einphasigen, asynchronen Motoren zugeführt, welche mit drei vierpoligen Gleichstromdynamos (System Thury) von je 50 Volt und 400 Ampère direkt gekuppelt sind. Von den negativen Polen der Dynamos

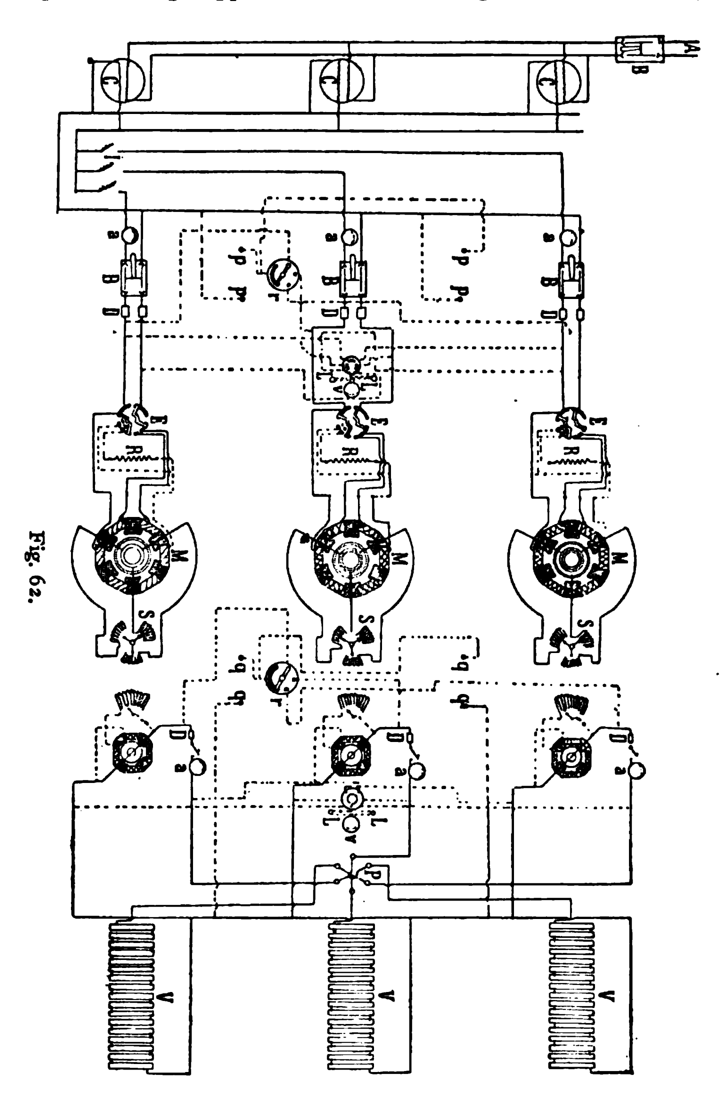


Fig. 62.

geht eine gemeinsame Leitung in die Elektrolysierzelle, während die positiven Leitungen jede für sich nach einem Schaltbrett geführt sind, auf welchem Messinstrumente, Signallampen, Sicherungen, Unterbrecher und Umschalter angeordnet sind. Letzterer ist so eingerichtet, dass jede Dynamo mit jeder einzelnen der drei Batterien von Elektrolysiergefässen

verbunden werden kann. Es sind 51 Elektrolysiergefässe in drei Gruppen aufgestellt. Jede Gruppe à 17 Zellen ist für eine Stromstärke von 400 bis 450 Ampère berechnet und verbraucht 45 bis 50 Volt. Die Elektrolysiergefässe selbst sind von Garuti und Pompili in Rom geliefert. Die Einrichtung der Apparate entspricht dem in den Fig. 58 und 59 dargestellten Typ.

Verfahren Siemens Brothers & Obach 1893.

In die Gruppe der Apparate mit Diaphragmen aus leitendem Material ist auch die Konstruktion von Siemens Brothers u. Co. und Obach, Engl. Patent 11973/93 vom 21. April 1894, zu zählen.[1])

Ausführungsform.

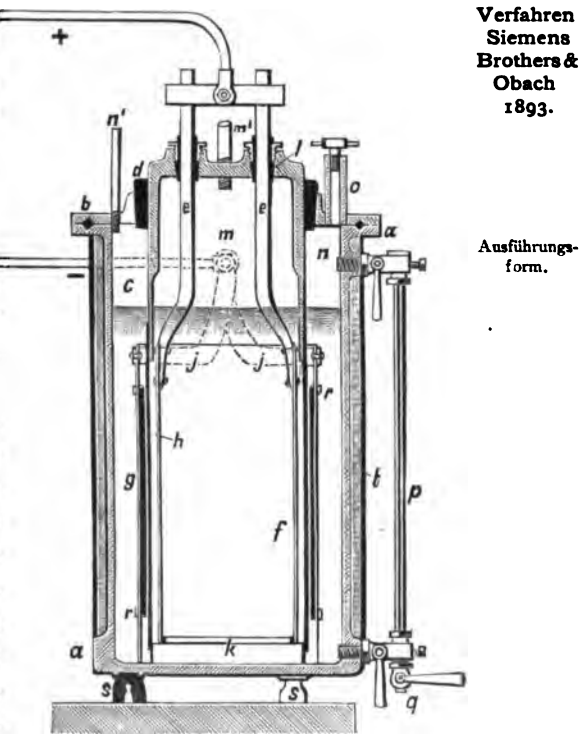


Fig. 63.

Der in Fig. 63 dargestellte Apparat besteht aus einem gusseisernen mit einer Wärmeschutzmasse umgebenen Gefässe *a*. Ein Porzellanuntersatz trägt als Anode einen Eisencylinder *f*, der durch die Eisenstäbe *ee* mit der positiven Leitung verbunden ist. Die Kathode bildet ein zweiter Cylinder *g*, der durch die Verbindungen *ii* an den negativen Pol angeschlossen ist. Zur Isolation steht diese Elektrode auf Erhöhungen *rr*. Als Diaphragma dient ein Metalldrahtgewebe, welches an der Haube *c* befestigt ist und die Gase trennt. Durch die Porzellanplatte *k* wird das Diaphragma in seiner Stellung festgehalten. Als Elektrolyt dient ebenfalls verdünnte Ätznatronlösung. Die Gase entweichen durch die Rohre *m'* und *n'*, während bei *o* das verbrauchte Wasser nachgefüllt wird. *p* dient als Wasserstandglas. Das Niveau darf natürlich nicht unter den unteren Rand der Haube *c* sinken. Der Hahn *q* dient zur Entleerung des Gefässes zum Zwecke der Reinigung. Der ganze Apparat ist auf Porzellanfüssen isolirt aufgestellt. Dem Apparate wird von seinen Konstrukteuren

1) Zeitschr. für Elektrochemie 1894—95, 102. — Jahrbuch für Elektrochemie 1895, 191. — Elektrochem. Zeitschr. 1894—95, 89. — Ahrens: Handbuch der Elektrochemie 1896, 265.

grosse Dauerhaftigkeit und geringer innerer Widerstand nachgerühmt. Nicht verkennen darf man die leichtere Möglichkeit einer teilweisen Mischung der Gase und wird auch der Reinheitsgrad des Sauerstoffs mit bloss 95 % angegeben, während die bereits besprochenen anderen Konstruktionen etwas höhere Gehalte erzielen.

Fig. 64.

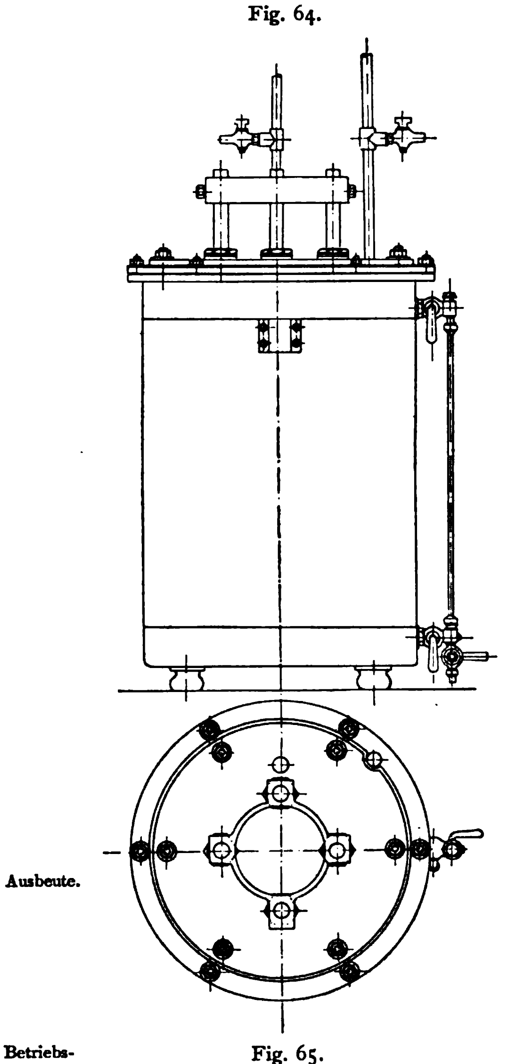


Fig. 65.

In gewisser Beziehung dürfte der Apparat vorbildlich für die Modifikationen gewesen sein, die Garuti an seinem Apparate anbrachte. Schliesslich ist ja die Anwendung des früher bei Garuti erwähnten fein perforierten Streifens in den Diaphragmenblechen nichts anderes als eine Ausgestaltung des von Siemens Brothers und Obach ihrem Apparate zu grunde gelegten Gedankens.

Die Aussenansicht eines technischen Apparates von Siemens Brothers und Obach zeigen die Figuren 64 und 65.

Der normale Typ dieser Apparate ist für eine Stromaufnahme von 750 Ampère bei 3 Volt Betriebsspannung gebaut.

Ausbeute.

Zur Erzeugung von 11 cbm Sauerstoff und 22 cbm Wasserstoff in 24 Stunden sind drei solcher Apparate erforderlich, welche 162 Kw.-Stdn. verbrauchen.

Betriebskosten.

Die Kraftkosten betragen daher bei

	1 Pfg. pro Kw.-Stde.	5 Pfg. pro Kw.-Stde.
pro cbm Knallgas	4,9 Pfg.	24,5 Pfg.
„ „ Sauerstoff	14,7 „	73,5 „
„ „ Wasserstoff	7,4 „	37,0 „

Anlagekosten.

Die Kosten einer solcher Anlage mit drei Elektrolyseuren betragen:

3 Elektrolyseure für je 750 Ampère, 3 Volt inclusive 2 Verbindungskegeln, 1 Trichter, 2 Absperrventilen und 2 Probehähnen . . . . . . à 750 Mk.	2250 Mk.
1 Dynamomaschine 750 Ampère, 9 Volt inclusive Gleitschienen	2600 „
Messinstrumente, Ausschalter, Sicherungen u. s. w. . .	300 „
Summe	5150 Mk.

ohne Motor, Montage, Leitungsmaterial und Fundamentarbeiten, sowie ohne die Rohrleitungen zur Weiterbeförderung der Gase aus den Elektrolyseuren.

Verfahren Schuckert 1896.

Wie bereits Seite 44 erwähnt wurde, gehören die noch zu besprechenden Apparate der Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. eigentlich zu den Anordnungen mit isolierenden Scheidewänden. Sie werden aber trotzdem in diesem Abschnitte besprochen, da sie den Garutischen Anordnungen in sonstiger konstruktiver Beziehung am nächsten stehen.

Da die Schuckertschen Apparate nicht durch Patente geschützt sind, kann eine genauere Beschreibung derselben nicht gebracht werden und muss sich der Verfasser einerseits auf jene Angaben beschränken, welche ihm die genannte Firma ohne Schädigung ihrer Geschäftsinteressen zur Verfügung stellen konnte, andererseits ermöglicht auch das D. Gebr.-Muster Nr. 80504 vom 19. September 1896 einige Orientierung.

Nach demselben bezeichnet die Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co. ihre Anordnung als einen „Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff für industrielle Zwecke, bei welchem zwischen je zwei ungleichnamigen Elektroden eine isolierende Scheidewand und über den Elektroden isolierende Glocken angebracht sind“.

Der Schutzanspruch lautet:

Schutzanspruch.

„Ein Apparat zur Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff durch elektrolytische Zersetzung von Ätzlaugen, Säuren oder anderen geeigneten Substanzen ohne Diaphragma, dadurch gekennzeichnet, dass zum getrennten Auffangen der Gase verwendet werden:

1. Zwischen je zwei ungleichnamigen Elektroden eine isolierende, durch Seitenwände geführte und getragene, also leicht auswechselbare Scheidewand aus isolierendem Material, welche nicht so tief in die Flüssigkeit eintaucht, als die Elektroden.
2. Über den Elektroden sitzende, von diesen isolierte Glocken aus leitendem oder nicht leitendem Material, welche etwa bis zur Mitte der Elektrode eintauchen.“

Nach dem Gesagten sind die in Fig. 66 bis 68 gebrachten schematischen Skizzen des Apparates ohne weiteres verständlich.

Beschreibung.

Die Apparate bestehen[1]) aus gusseisernen Wannen, in welche eine entsprechende Anzahl Glocken eingebaut ist, die zum Auffangen der an den Elektroden sich entwickelnden Gase dienen, und kommt bei denselben, abgesehen von den kupfernen Stromzuleitungen und den Isolierungen, nur Eisen als Konstruktionsmaterial in Verwendung.

Als Elektrolyt wird eine Lösung von 15 % NaOH in Wasser verwendet.

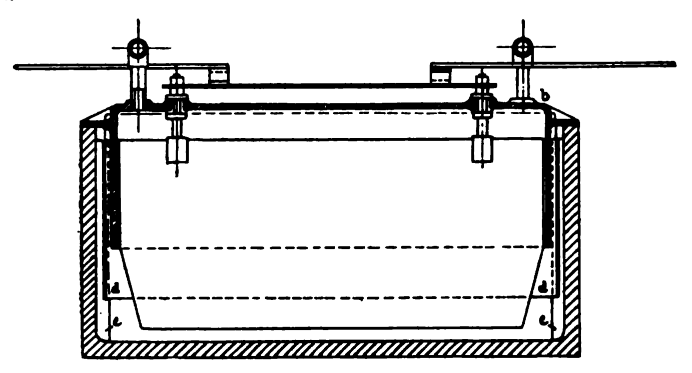


Fig. 66.

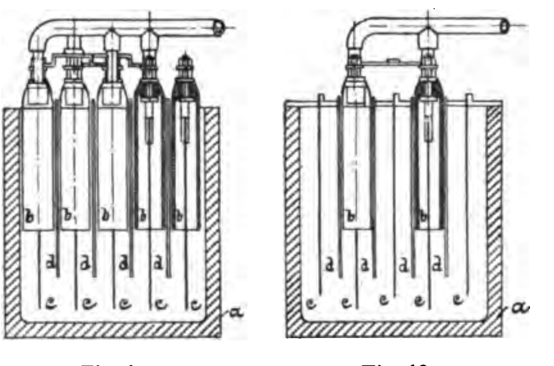


Fig. 67. Fig. 68.

Das sich während des Betriebes zersetzende Wasser muss von Zeit zu Zeit, ähnlich wie bei einer Akkumulatorenbatterie, durch Nachfüllen von destilliertem Wasser ersetzt werden, damit die Lösung in der ursprünglichen Konzentration erhalten bleibt; ein Ersatz des Ätznatrons ist für gewöhnlich nicht erforderlich.

Jeder der Apparate, welche natürlich hintereinander geschaltet werden können, benötigt zum Betriebe eine Spannung von 2,8 bis 3 Volt. Die Elektrolyseure arbeiten am rationellsten, d. h. mit der geringsten Spannung

1) Nach direkten schriftlichen Mitteilungen an den Verfasser.

von ca. 2,8 Volt, wenn der Elektrolyt auf einer Temperatur von ca. 70° C. gehalten wird, was ohne weiteres die von dem durchgehenden elektrischen Strom erzeugte Wärme bewirkt, wenn die Elektrolyseure möglichst vor einer Wärmeabgabe nach aussen geschützt werden. Zu diesem Zwecke umgiebt man die Apparate mit einer Wärmeschutzmasse, am einfachsten, indem man sie in Holzkästen, die mit Sand gefüllt sind, einbettet und zwar so, dass die eisernen Wannen ringsum von einer ca. 5 cm dicken Sandschicht umgeben sind. Diese Anordnung dürfte wohl die Zugänglichkeit der Apparate ziemlich erschweren.

Betrieb.

Bei Beginn des Betriebes wird der Kraftbedarf der Elektrolyseure die normale Grenze etwas überschreiten, da eine gewisse Energie zum Anheizen der Apparate erforderlich ist, d. h. zur Erreichung der oben angegebenen, für den Betrieb günstigsten Badtemperatur von 70° C.

Wo die Möglichkeit besteht, die Bäder bei Betriebsbeginn gleich vermittelst Dampf auf die normale Elektrolyttemperatur zu bringen, fällt dieser Mehrverbrauch an elektrischer Energie weg.

Die entwickelten Gase entweichen getrennt voneinander aus den Elektrolyseuren durch vorgesehene, eiserne Rohrstutzen, werden von diesen Stutzen ab mittels Gummischläuchen, welche zur Isolierung der Elektrolyseure von der Rohrleitung eingeschaltet werden, in die für Wasserstoff und Sauerstoff getrennt zu haltenden Rohrleitungen geführt und alsdann durch Kondenstöpfe und Waschapparate nach gehöriger Reinigung von etwa mitgerissenen Laugenteilchen in die Gasometer geleitet.

Die Gase dürfen den Elektrolyseuren bis zu einem Überdruck von 60 mm Wassersäule entnommen werden, da sonst eine Mischung der Gase in den Apparaten eintreten kann. Bei Beachtung dieser Vorschrift ist das Arbeiten mit denselben, wie sich im praktischen Betriebe gezeigt hat, vollständig gefahrlos und werden die Gase bei 60 mm Wassersäule in einer Reinheit von 97—98 % gewonnen.

Normale Type.

Die Apparate werden in normaler Ausführung für eine Betriebsstromstärke von 600 Ampère gebaut mit Wannen von 660 mm Länge, 450 mm Breite und 360 mm Höhe in den Aussendimensionen, berechnet für eine Füllung mit ca. 50 l Lauge. Das Gewicht eines solchen Apparates beträgt ca. 220 kg.

Ausbeute.

Jeder Apparat erzeugt pro Stunde 220 l Wasserstoff und 110 l Sauerstoff, gemessen über Wasser bei einem Druck von 760 mm Quecksilbersäule und einer Temperatur von 15° C.

Die Entwicklung der Gase vollzieht sich vollkommen kontinuierlich. Die Gase sind beim Verlassen der Apparate gänzlich explosionssicher und werden auch im weiteren Verlaufe ihrer Aufbereitung keinen Anlass zu Explosionserscheinungen geben, sofern die Rohrleitungen, Wasch- und

Reinigungsapparate sowie die Kompressoren in genügend fachmännischer Weise installiert werden.

Die in älteren Litteraturangaben enthaltenen Daten über Anlage- und Betriebskosten der Schuckertschen Apparate[1]) hier anzuführen, erübrigt sich, da dem Verfasser in dieser Richtung ebenfalls dem neuesten Standpunkte entsprechende Angaben von Seite der die Apparate bauenden Firma zur Verfügung gestellt wurden.

Anlagekosten.

Die Kosten einer Anlage zur Erzeugung von 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff in 24 Stunden betragen:

40 Elektrolyseure für 600 Ampère à 250 Mk. . . .	10000 Mk.
Füllung der Bäder mit Elektrolyt, Einbau und Unterbau der Elektrolyseure, Rohrleitungen, Ventilations- und Beleuchtungsanlage, Montage	4000 „
Gebäude, 70 qm überbaute Fläche	4000 „
	18000 Mk.

Dieser Kostenvoranschlag enthält also nur die rein elektrolytische Anlage; auf die Aufspeicherung und Kompression der Gase ist darin keine Rücksicht genommen.

Betriebskosten.

An Betriebskosten ergeben sich nach den dem Verfasser gemachten Angaben und wenn man wieder 1 und 5 Pfg. als die Grenzpreise für die Kw.-Stde. annimmt, die folgenden Werte:

	bei 1 Pfg.	bei 5 Pfg.
68 Kw. im Bäderraum	16,32 Mk.	81,60 Mk.
Erneuerung an Elektroden und Elektrolyt	3,60 „	3,60 „
Reparatur und Instandhaltung sämtlicher Einrichtungen im Bäderraum	3,40 „	3,40 „
Gebäudereparatur	0,70 „	0,70 „
Arbeitslöhne für 2 Arbeiter . . .	8,50 „	8,50 „
Sonstige allgemeine Ausgaben . .	3,— „	3,— „
Amortisation und Zinsen 15% . .	9,— „	9,— „
Summe	44,52 Mk.	109,80 Mk.

Es betragen daher bei 300 cbm täglicher Gesamtproduktion die reinen Kraftkosten:

pro cbm Knallgas . . .	5,44 bis	27,2 Pfg.
„ „ Sauerstoff . . .	16,32 „	81,6 „
„ „ Wasserstoff . .	8,16 „	40,8 „

1) Zeitschr. für Elektrochem. 1897—1898, 456. — Jahrbuch für Elektrochem. 1899, 347. — Hammerschmidt & Hess, Chem. Zeitung 1898, 22, 123, Elektrochem. Zeitschr. 1898—1899, 191. — L'Ind. électro-chim. II. 30.

Die Betriebskosten, jedoch ohne Amortisation und Zinsen der Gasometer s. Zubehör und ohne Generalunkosten betragen:

pro cbm Knallgas . . .	14,84 bis	36,6 Pfg.
„ „ Sauerstoff . . .	44,52 „	109,8 „
„ „ Wasserstoff . .	22,26 „	54,9 „

Die Kosten der Komprimierung werden von der Elektrizitäts-A.-G. vormals Schuckert & Co. mit 20 bis 25 Pfg. pro cbm Gas beziffert, worin aber jedenfalls Amortisation und Zinsen eines grösseren Vorrates an Druckflaschen nicht inbegriffen sind.

Ausübung.

Nach den Informationen des Verfassers ist mit Schuckertschen Apparaten nur eine Anlage in Betrieb und zwar in der Platinschmelze von W. C. Heraeus in Hanau. Die Anlage ist für eine Stromaufnahme von 200 Ampère bei 30 Volt eingerichtet und liefert in 10 Arbeitsstunden 4 cbm Sauerstoff. Eine zweite Anlage für 1 cbm Sauerstoff pro Tag soll wohl in Berlin aufgestellt, aber wieder ausser Betrieb gesetzt worden sein.

B. Verfahren und Apparate zur Wasserelektrolyse ohne Trennung der Gase (Knallgaserzeugung).

a) Für Unterrichts- und Laboratoriumszwecke (Voltameter.)

Allgemeines.

In diese Gruppe gehört ein Teil der elektrischen Messinstrumente, welche auf den chemischen Wirkungen des Stromes beruhen. So gut man aus dem Gewichte des in einer bestimmten Zeit niedergeschlagenen Kupfers oder Silbers die Stromstärke bestimmen kann, ist dies auch durch Messung oder Wägung der innerhalb eines bestimmten Zeitintervalles entwickelten Knallgasmenge möglich.

Wie bei den industriellen Wasserzersetzungsapparaten ist auch bei den Knallgasvoltametern sowohl die Anwendung saurer, als alkalischer Elektrolyte zulässig. Im allgemeinen giebt man den Voltametern mit alkalischem Elektrolyten den Vorzug, da bei der Verwendung von Schwefelsäure durch Auftreten von Ozon und Überschwefelsäure sich leicht unrichtige Werte ergeben. Als sauren Elektrolyten verwendet man in der Regel 30prozentige Schwefelsäure, entsprechend einem spezif. Gewicht von 1,3, für genauere Bestimmungen ist Phosphorsäurelösung vorzuziehen. Als alkalischer Elektrolyt wird in der Regel eine chlorfreie Natronlauge von 15% NaOH angewendet.

Die Knallgasvoltameter sind speziell zur Aichung von Instrumenten geeignet, weniger als direkte Intensitätsmesser. In dieser Beziehung ist

ihre leichte Zusammenstellbarkeit mit einfachen Mitteln ein grosser Vorteil. Sie haben gegenüber dem Silber- und Kupfervoltameter den Vorteil der leichteren und einfacheren Handhabung, jedoch den Nachteil geringerer Genauigkeit. Für das Wasserstoffvoltameter ist in letzterer Zeit besonders H. A. Naber[1]) eingetreten.

Reduktion des Gasvolumens.

Erfolgt die Messung durch Bestimmung des abgeschiedenen Knallgases, so ist das abgelesene Volumen auf 0° C. und 760 mm Barometerstand zu reduzieren. Hierzu bedient man sich der Gleichung

$$v = v_1 \frac{(b - h)\,273}{760\,(273 + t)}$$

und zwar bezeichnet v_1 das abgelesene Gasvolumen, b den Barometerstand während des Versuches, h die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t des Elektrolyten und des Gases. Es ist bei Benutzung dieser Formel darauf zu achten, dass bei der Ablesung das Niveau der Flüssigkeit in der Gasröhre und in der Absperrflüssigkeit gleich hoch steht, was durch entsprechend tiefes Eintauchen in das Standglas erreicht wird.

Um die Stromstärke zu bestimmen, ist das reduzierte Gasvolumen auf Grund der in Anspruch genommenen Versuchsdauer auf 1 Minute zu reduzieren und dieses Minutenquantum durch die pro Ampèreminute entwickelte Knallgasmenge von 10,44 ccm zu dividieren.

Zieht man bei der Anwendung saurer Elektrolyte vor, nur den Wasserstoff allein aufzufangen, um die sekundären Erscheinungen nach Möglichkeit auszuschliessen, so ist das abgelesene und reduzierte Volumen natürlich bei Anwendung der gegebenen Formel um 50 % zu erhöhen.

Die Tabellen für die Reduktion des Gasvolumens auf 760 mm Barometerstand sowie auf 0° und über die Tension des Wasserdampfes in mm Quecksilber innerhalb der bei gewöhnlichen Versuchen in Betracht kommenden Temperaturgrenzen sind am Schlusse dieser Monographie anhangsweise wiedergegeben.

Schaltung für Aichzwecke.

Die bei Aichungen mit dem Voltameter anzuwendende Schaltung zeigt Fig. 69, in welcher S die Stromquelle, bestehend aus mehreren auf Spannung geschalteten Elementen oder Akkumulatoren, bedeutet. Die E. M. K. der Batterie soll fünf- bis sechsmal grösser sein als die zur Wasserzersetzung erforderliche Spannung. Es hat dies den Zweck, die gleich nach dem Schliessen des Stromkreises auftretenden Stromschwankungen, welche selbst die Ablesung von Mittelwerten in der Ablenkung verhindern, möglichst in den Hintergrund zu drängen. Diese unregel-

1) Standard Methods etc. von H. A. Naber u. George Tacker, Salisbury, Court Fleet Street, London. — H. A. Naber: Das Wasserstoffvoltameter und seine Zuverlässigkeit, Elektrochem. Ztschr. 1898—99, 45.

mässige Anfangsperiode ist umso länger, je geringer die E. M. K. der Stromquelle und je höher die Stromstärke an den Elektroden ist. Es werden daher die Knallgasvoltameter mit Vorliebe zur Messung von geringen Stromstärken benutzt, während man für grössere Stromstärken zu den Gewichtsvoltametern übergeht. In Fig. 69 bezeichnet weiter *V* das Voltameter, *G* das zu aichende Instrument, *R* einen Stromregulator, *c* einen Ausschalter.

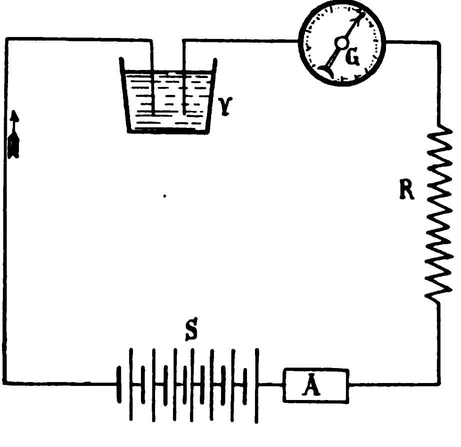


Fig. 69.

Die Genauigkeit der Messungen hängt in erster Linie von der Genauigkeit der Ablesung des Gasvolumens ab und beträgt im Durchschnitt 0,2 bis 0,3 %.

Einfache Ausführungsform.

Ein Knallgasvoltameter der einfachsten Art zeigt Fig. 70.[1]) Dasselbe besteht aus einem cylindrischen mit verdünnter Säure gefülltem Gefäss, in welches eine oben geschlossene, graduierte Röhre eintaucht. Die Röhre wird vor dem Versuche ebenfalls mit dem Elektrolyten gefüllt. Im unteren Teile befinden sich zwei Platinelektroden, welche durch isolierte Drähte mit dem äusseren Stromkreis in Verbindung stehen.

Voltameter von Kohlrausch.

Eine einfache Form für Ströme bis 30 Ampère wurde von Kohlrausch vorgeschlagen.[2])

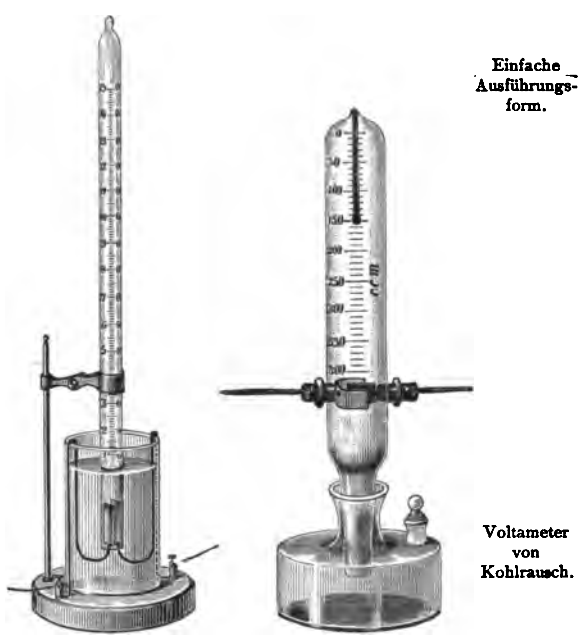


Fig. 70. Fig. 71.

Der in Fig. 71 dargestellte Apparat wird von der Firma Hartmann und Braun in Frankfurt a. M. ausgeführt. Er besteht aus einem etwa 40 mm weiten Glasrohr, welches in ccm geteilt ist und dessen

---

1) Holzt: Die Schule des Elektrotechnikers I. 102. 2) Ebenda I. 104.

verjüngter unterer Fortsatz in den Hals eines weiten Gefässes eingeschliffen ist. Ein in das Messrohr eingeschmolzenes Thermometer ermöglicht eine genaue Temperaturbestimmung. Die Platinelektroden sind mit durchbohrten Kautschukstopfen durch die beiden Seitenansätze eingeführt.

Voltameter von De la Rive.

Ein einfaches Voltameter, welches den Vorteil hat, dass man nach der Gasentwicklung nur das Gefäss mit dem daran befestigten Glasrohr umzukehren braucht, um letzteres von neuem mit der verdünnten

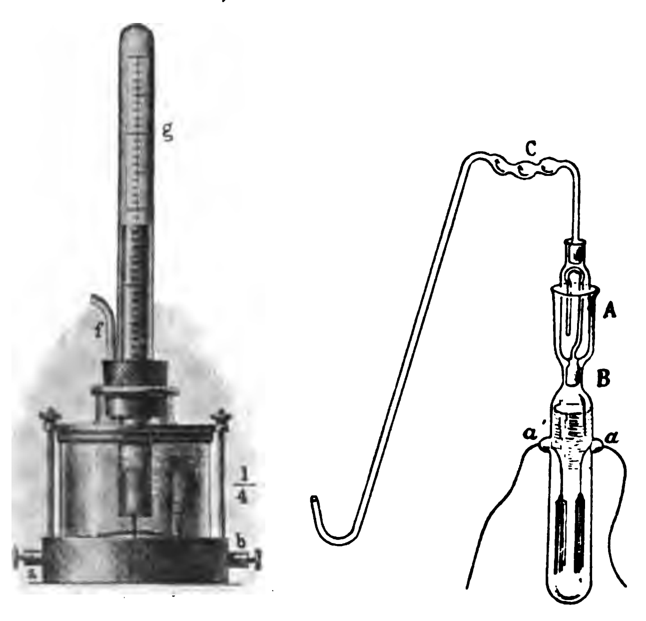


Fig. 72. Fig. 73.

Säure zu füllen, ist der Apparat von De la Rive, welcher in Fig. 72 in einer Ausführungsform dargestellt ist, welche nur das Auffangen eines Gases allein zulässt.[1])

Voltameter von Bunsen.

Für genaue Messungen bediente sich Bunsen[2]) eines Voltameters, bestehend aus einer Gasflasche Fig. 73, in welche die zu den Elektroden führenden Platindrähte bei $a\,a_1$ eingeschmolzen und die beweglichen Teile alle eingeschliffen sind. Die Flasche trägt in *B* ein Trockenrohr *A*, welches ebenso wie die Kugeln *C* mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt wird, falls das Knallgas in trockenem Zustande über Quecksilber aufgefangen werden soll. Das Gasentwicklungsrohr ist ebenfalls in das Trockenrohr eingeschliffen. Für Bestimmungen durch Wägung trägt das

1) Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität. 1894. II. 477. — Bertin, Nouv. Opusc. Mém. de la société mat. de Strasbourg 6. 31. 1865.

2) Pogg. Ann. 1854, 620.

Fläschchen ausserdem seitlich einen mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Hals, durch den man nach Beendigung des Versuches das Knallgas aus dem Innern des Apparates durch trockene atmosphärische Luft verdrängen kann. Bunsen empfiehlt auch, die Bildung von Überschwefelsäure, Wasserstoffsuperoxyd und Ozon durch Erwärmen auf 60° im Wasserbade und Anwendung sehr verdünnter Schwefelsäure zu beseitigen. Ausserdem wird speziell von Bunsen der Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphorsäure empfohlen.

Voltameter von Oettel.

Grosser Verbreitung erfreut sich das Oettelsche Voltameter.[1] Dasselbe besteht, wie aus Fig. 74 ersichtlich, aus einem starkwandigen cylindrischen Glasgefäss, in welchem zwei cylindrische, konzentrisch angeordnete Nickelblechelektroden in 15prozentige chlorfreie Natronlauge eintauchen. Das Gefäss ist ca. 14 cm hoch und 6 cm breit und durch einen Kautschukstopfen luftdicht verschlossen. Um Kurzschlüsse zwischen den konzentrischen Elektroden zu vermeiden, wird auf dem Boden des Gefässes ein geradwandiges Krystallisationsschälchen aufgestellt, dessen Wand zwischen die beiden Nickelelektroden hineinragt. Infolge der grossen, dicht gegenüberstehenden Elektrodenflächen braucht dieses alkalische Voltameter nur eine geringe Betriebsspannung.

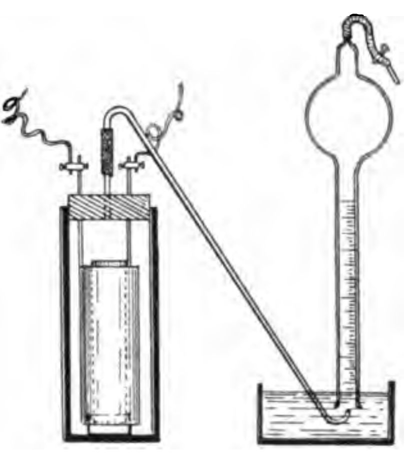


Fig. 74.

Das Instrument wurde zuerst von Elbs und Schönherr[2]), welche dasselbe auf Rat Oettels bei ihren Arbeiten über die Bildung von Überschwefelsäure benutzten, beschrieben. Damals verwendete Oettel noch rechtwinkelige Glaströge mit 3 Elektroden und zwar 1 Anode und 2 Kathoden. Die Anode hatte eine Gesamtoberfläche von ca. 80 qcm, die Kathode also eine etwas grössere einseitige Oberfläche.

Über vergleichende Versuche mit diesem alkalischen Oettelschen Voltameter schreiben die genannten Experimentatoren:

„Das alkalische Voltameter liefert ozonfreies Knallgas. Selbst bei Strömen von 3 Ampère erwärmte sich das Instrument nur wenig, während

---

1) R. Lorenz, Elektrochemisches Praktikum. 1901, 13.

2) Elbs & Schönherr, Studien über die Bildung von Überschwefelsäure. Zeitschr. für Elektrochem. 1894—1895, 469.

im sauren Voltameter hierbei die Temperatur schnell auf 50° C. stieg. Besitzt nun dieses letztere, wie es bei manchen Konstruktionen der Fall ist, einen geringen Fassungsraum für die Schwefelsäure, so reichert sich diese nach kurzem Gebrauche infolge Wasserverlustes (z. T. auch durch die Wasserzersetzung) bald bis zu solcher Konzentration an, dass Überschwefelsäurebildung eintritt. Diese bedingt natürlich einen entsprechenden Verlust an Sauerstoff; die entstandene Überschwefelsäure gelangt aber an die Kathode und wird hier reduziert, so dass auch ein Verlust an Wasserstoff entsteht. Das entwickelte Gas muss also wesentlich hinter dem vom Faradayschen Gesetze verlangten Quantum zurückbleiben, wenn man nicht für rechtzeitiges Nachfüllen von Wasser Sorge trägt. Ein Versuch bestätigte dies vollständig. Füllte man das saure Voltameter mit Säure von 1,4 spez. Gew. und schaltete es gleichzeitig mit dem Oettelschen Instrumente in denselben Stromkreis ein, so erhielt man bei einer Stromstärke von ½ Ampère 93,9%, bei 1 Ampère 89,4%, bei 2 Ampère 87%, bei 3 Ampère erst 87%, dann 90,8%, noch später 93,6% des Gasquantums, welches das alkalische Voltameter lieferte. Das Ansteigen der Zahlen bei dieser letzteren Stromstärke erklärt sich daraus, dass man nicht wie bei den schwächeren Strömen wartete, bis sich in der Temperatur des Voltameters der Beharrungszustand eingestellt hatte. Bei höherer Temperatur zerfällt aber die Überschwefelsäure. Bei Verwendung einer Säure von 1,15 spez. Gew. gab übrigens auch das saure Voltameter völlig richtige Werte. Die Prüfung erstreckte sich bis zu 3 Ampère, entsprechend einer Stromdichte von etwa 4 Ampère pro qdcm."

Die beobachteten Spannungen zeigt nachstehende Tabelle:

Tabelle VI.

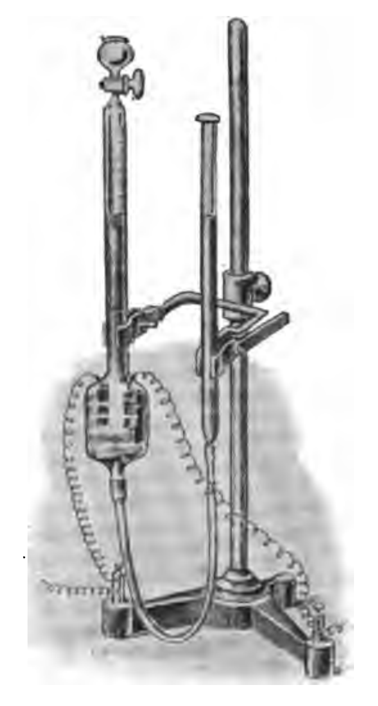
Stromstärke	Spannung	Stromdichte pro qdcm	Bemerkungen
0,2 Ampère	1,85 Volt	0,25 Ampère	Das gewöhnliche mit Schwefelsäure gefüllte Voltameter (Anodenoberfläche 7 qcm) gebrauchte dagegen 3 bis 3½ Volt Spannung.
0,5 „	1,98 „	0,62 „	
0,92 „	2,09 „	1,15 „	
2,42 „	2,32 „	3,02 „	
4,21 „	2,55 „	5,26 „	

Voltameter von Walter-Neumann.

Das Voltameter Walter-Neumann, Fig. 75, besteht aus einem Glasballon, welcher an ein graduiertes Glasrohr mit Glashahn und Fülltrichter angefügt ist. Der Ballon enthält die beiden Platinelektroden, welche mittels eingeschmolzener Platindrähte mit der Stromquelle in Verbindung sind. Ein Schlauchansatz verbindet das Zersetzungsgefäss

mit einem geraden und ungeteilten, von dem gleichen Stative getragenen Glasrohr.

Bei Gebrauch des Instrumentes wird das Füllrohr bei geöffnetem Voltameterhahn so lange gehoben, bis das angesäuerte Wasser das Sammelrohr füllt, hierauf der Hahn und der Stromkreis geschlossen. Bei dieser Arbeitsweise fällt der unregelmässige Intervall zu Beginn der Elektrolyse in die Beobachtungszeit. Genauere Resultate werden erhalten, wenn man bei offenem Hahne das Füllrohr so lange hebt, bis der



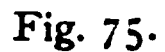


Fig. 75.

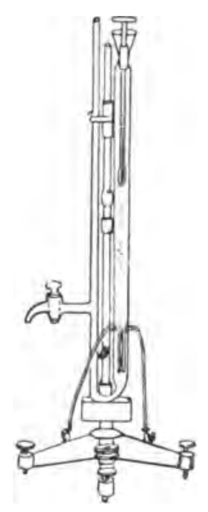


Fig. 76.

Elektrolyt im graduierten Rohre genau auf einer oberen Nullpunktmarke steht, hierauf bei offenem Hahne den Strom schliesst, erst bei konstantem Strome den Hahn abdreht und erst von diesem Zeitpunkte an die Versuchsdauer rechnet. Während der Elektrolyse senkt man successive das Füllrohr, um halbwegs Niveaugleichheit zu erhalten und stellt erst bei der Ablesung auf genau gleiche Niveaus ein. Die beiden Glasröhren sind von möglichst gleichem Querschnitt zu wählen, um bei zu engen Rohren auch die allerdings kaum nennenswert in Betracht kommenden Wirkungen der Kapillarität auszugleichen.

Ein auf dem gleichen Prinzip beruhendes Voltameter ist in Fig. 76 dargestellt. Es unterscheidet sich nur dadurch, dass der Fülltrichter des

graduierten Rohres einen eingeschliffenen Stöpsel mit darangesetztem Thermometer trägt und die Niveaugleichheit anstatt durch Senken des Füllrohres durch Ablassen des Elektrolyten erfolgt. — Die Stativstange trägt zum Einstellen des Niveaus eine verschiebbare Marke. Ein Ausschliessen des unregelmässigen Zeitintervalles bei Beginn der Elektrolyse ist bei dieser Anordnung nicht möglich.

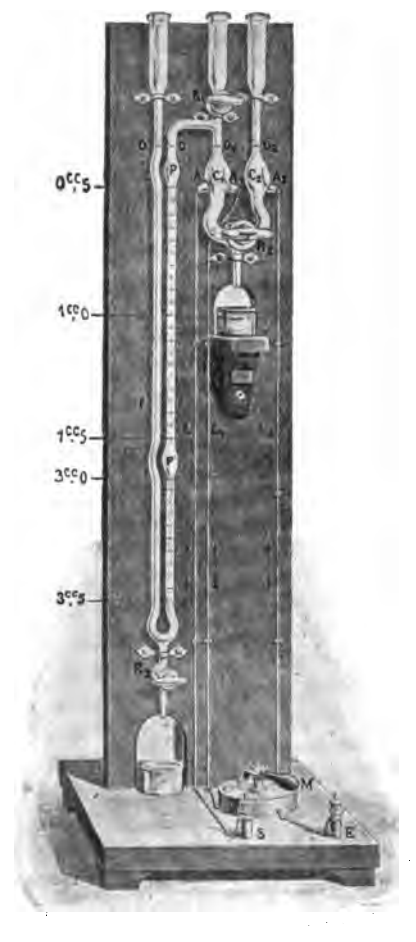


Fig. 77.

Voltameter von Bertin.

Das Voltameter von Bertin benutzt nur den Wasserstoff allein für die Ablesung. Es besteht aus einer graduierten Burette, welche an ihrem oberen Ende durch ein Kapillarrohr mit einer Glaskugel in Verbindung steht. Letztere trägt einen Schlauchansatz, um den Elektrolyten in die Burette saugen zu können. Die Burette taucht in ein Gefäss, welches die beiden Platinelektroden enthält, von denen jedoch nur die negative in die Burette hineinragt. Das Kapillarrohr verhindert das Aufsteigen von Gasblasen in die Glaskugel, so dass das entwickelte Wasserstoffvolumen direkt abgelesen werden kann. Die Niveaugleichheit wird durch entsprechend tiefes Eintauchen der Burette erreicht. Bezüglich der Unregelmässigkeiten zu Anfang der Gasentwicklung gilt das bei der vorhergehenden Anordnung Gesagte.

Voltameter von Minet.

Abweichend von den bisher beschriebenen Anordnungen sind zwei Voltameterkonstruktionen von Minet.[1])

Die eine Anordnung, welche in den Figuren 77 bis 80 dargestellt ist, soll die den Knallgasvoltametern vorgeworfenen Fehlerquellen, als Gasabsorption und sekundäre Prozesse, in genügendem Maasse vermeiden.

Der Apparat besteht aus zwei Hauptteilen. Im oberen rechten Teile sind zwei Zersetzungsräume C_1 C_2 angeordnet, welche mittels eines

1) Traité théorique et pratique d'Electro-Chimie 1900, 353.

Dreiweghahnes R_2 miteinander in Verbindung gesetzt oder voneinander abgeschlossen werden können. Links sind zwei kommunizierende Röhren angebracht. Die Röhre t ist graduiert und steht mit dem Zersetzungsraum C_1 mittels des engen Knierohres $O\,O_1$ in Verbindung. Der Elektrolyt wird durch das mit dem Zersetzungsgefässe C_2 in Verbindung stehende Füllrohr eingegossen, wobei der Hahn R_2 die in Fig. 78 gezeichnete Stellung erhält und der Hahn R_1 offen bleibt. Der Elektrolyt wird bis zu den Marken $O_1\,O_2$ eingefüllt. Hierauf werden die Rohre $t\,t^1$

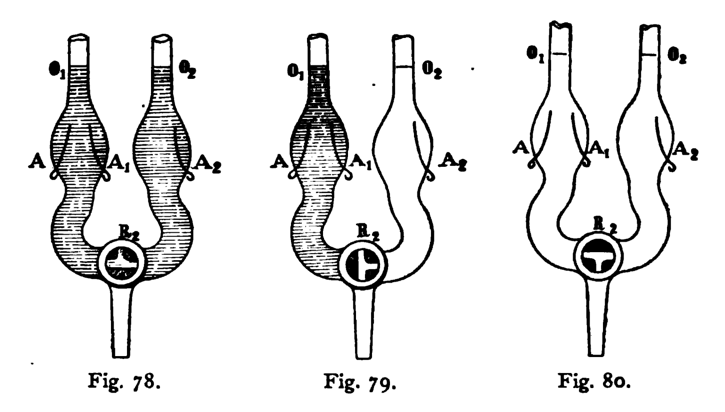


Fig. 78. Fig. 79. Fig. 80.

bis zu den Marken $O\,O^1$ gefüllt, wobei Hahn R_1 offen und Hahn R_3 geschlossen ist. Der letztere hat hauptsächlich den Zweck, die Niveaus in den kommunizierenden Rohren genau einstellen zu können.

Bei Beginn der Elektrolyse muss daher der Elektrolyt auf die Marken $O^1\,O\;O_1\,O_2$ genau eingestellt sein. Fig. 80 zeigt die Stellung des Dreiweghahnes R_2, sobald der Elektrolyt für eine neue Messung zu erneuern ist.

Der Zersetzungsraum C_2 enthält nur eine Elektrode A_2, während der Zersetzungsraum C_1 deren zwei, A und A_1, aufweist. Diese Anordnung erlaubt nach Belieben entweder Knallgas oder Wasserstoff oder Sauerstoff aufzufangen. Die Bestimmung wird erst ausgeführt, sobald der Strom konstant ist. Dies wird rasch erreicht, wenn die Stromquelle eine genügend hohe E. M. K. aufweist und die Stromstärke durch einen Rheostaten entsprechend reguliert wird.

Während des Beginnes der Elektrolyse bleibt der Hahn R_1 geöffnet. Das Schliessen desselben bezeichnet den Beginn, das Öffnen des Ausschalters das Ende des Versuches. Die für die Ablesung erforderliche Druckgleichheit in $t\,t^1$ wird durch entsprechende Regulierung des Tropfhahnes R_3 erzielt. Das Wasser wird vor dem Versuch mit Sauerstoff und Wasserstoff gesättigt und mit $^1/_{200}$ Schwefelsäure versetzt.

Nach den Untersuchungen Minets, welche zum Teil in der nachstehenden Tabelle angeführt sind, eignet sich die beschriebene Arbeitsweise nur für Stromstärken, welche 0,5 Ampère nicht übersteigen.

Tabelle VII.

Aichung eines Galvanometers. — Innerer Widerstand bei 18° C. 17,1 Ω.

Vorschalt-widerstand	Stromstärke im Voltameter J	Stromstärke im Galvanometer i	Anzahl Teilstriche n	Galvanometrische Konstante $k = \frac{i}{n}$
Ohm	Ampère	Ampère	—	Ampère
∞	0,00369	0,00369	9,65	0,000382
,	0,00859	0,00859	22,50	0,000382
„	0,01464	0,01464	38,50	0,000380
4,00	0,07608	0,01415	37,00	0,000382
„	0,0997	0,01897	49,80	0,000381
„	0,1098	0,02097	55,00	0,000381
0,734	0,1197	0,00496	13,00	0,000381
„	0,1206	0,00498	13,00	0,000383
2,00	0,1206	0,01272	33,00	0,000385
0,734	0,1585	0,00656	17,00	0,000386
„	0,279	0,01155	30,00	0,000385
„	0,417	0,01722	45,00	0,000382
„	0,466	0,01925	50,00	0,000385
„	0,557	0,02296	60,00	0,000383

Minet rühmt seiner Anordnung die folgenden Vorzüge nach:

1. Die Zersetzungsräume sind von den restlichen Teilen des Apparates unabhängig. Man kann ihren Fassungsraum nach Belieben reduzieren. Der Elektrolyt ist daher mit den Gasen sehr rasch gesättigt.

2. Hält man durch den Hahn R_8 den Druck während der Beobachtungsdauer konstant, so hat man nicht zu befürchten, dass infolge Entbindung von absorbierten Gasen das abgelesene Volumen zu gross wird.

3. Der Fassungsraum der Röhre zwischen oo_1 ist so gering, dass eine Korrektion infolge Temperaturunterschiedes entfällt.

4. Die graduierte Röhre t besteht aus mehreren Teilen: Aus zwei Kugeln PP_1 von verschiedenem Inhalt und einer geraden Röhre, welche in $^1/_{100}$ ccm geteilt ist. Die Teilstriche sind 2 mm voneinander entfernt. Die Kugeln erlauben es, mit demselben Apparat sehr verschiedene Stromstärken zu messen, ohne dass die graduierte Röhre abnorme Dimensionen annimmt.

5. Da t und t' gleich weit sind, ist bezüglich der Kapillarität keine Korrektion nötig.

6. Bei Elektrolyten mit 1/200 Schwefelsäure und Stromstärken unter 0,5 Ampère wurden keine Verluste durch Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure, sowie durch Reduktion dieser Produkte durch den Kathodenwasserstoff bemerkt. Diese Nebenerscheinungen treten erst bei grösserem Säurezusatz und höheren Stromstärken ein.

Voltameter von Minet für industrielle Zwecke.

Auf einem anderen Konstruktionsprinzipe beruht das Minetsche Voltameter für industrielle Zwecke.[1])

Bei dieser Anordnung wird die Druckzunahme eines begrenzten Gasvolumens gemessen.

Ein Glasgefäss mit einer Einschnürung bei *O* (Fig. 81) steht in Verbindung mit einem Manometer *M*, welches beispielsweise für einen Druck von 2 Atmosphären gebaut ist und die Ablesung von $^1/_{100}$ Atmosphären zulässt. *A* ist ein hermetisch verschliessbarer Tubus, durch welchen der Elektrolyt eingefüllt wird.

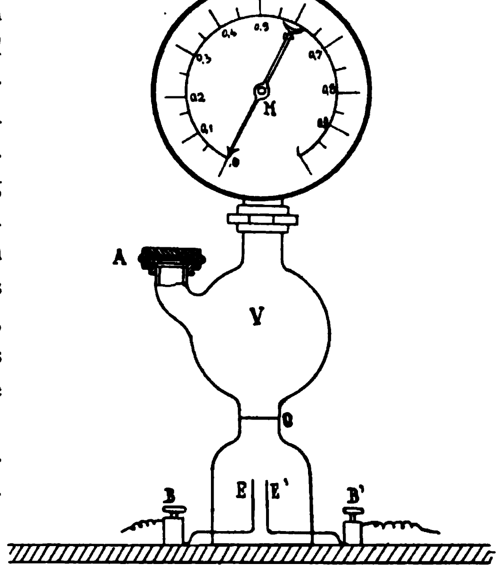


Fig. 81.

Die untere Abteilung des Glasgefässes enthält den Elektrolyten, dessen Niveau vor jeder neuen Messung bis zur Marke *O* aufgefüllt wird, so dass der obere Teil des Apparates stets das gleiche Gasvolumen *V* aufweist.

Die durch das Manometer angezeigte Druckzunahme ist

$$p = K_1 v \quad . \; . \; . \; . \; (1),$$

wobei v das Volumen des während der Messung entwickelten Gases reduziert auf den normalen Druck *P* der Atmosphäre vorstellt, K_1 jedoch ein Koeffizient ist, welcher von dem Volumen *V* und dem Druck *P* abhängt. Es ist daher

$$K_1 = \frac{P}{V}$$

und

$$p = \frac{P \cdot v}{V}$$

unter der Voraussetzung, dass die Temperatur während der Messung konstant geblieben ist.

1) A. Minet, Traité théorique et pratique d'Electrochemie 1900, 357.

Da andererseits das Volumen v des entwickelten Gases proportinal ist der angewandten Strommenge Q, so ist auch

$$v = K_2 \cdot Q$$

und
$$Q = \frac{1}{K_2} \cdot v;$$

setzen wir für v den Wert aus Gleichung (1) ein, so ist

$$Q = \frac{1}{K_1 K_2} \cdot p$$

und setzt man $\frac{1}{K_1 K_2} = K$, so erhält man $Q = K \cdot p$, d. h. die Strommenge, die durch das Galvanometer geht, ist der durch das Manometer angezeigten Druckzunahme proportional.

Die Koeffizienten $K_1 K_2$, aus welchen der Wert K hervorgeht, können berechnet werden, wenn man den Anfangsdruck und die Temperatur, welche für die Dauer der Messung als konstant angenommen werden kann, kennt.

Gewöhnlich wird man den Koeffizienten K experimentuell durch den Vergleich der Manometerangaben mit einem geaichten Galvanometer unter Berücksichtigung der Dauer der Elektrolyse bestimmen.

Das Voltameter giebt natürlich nur genaue Angaben, wenn bei der Messung Druck und Temperatur die gleichen sind, die bei der Aichung herrschten. Da jedoch die Temperaturen im Laboratorium gewöhnlich nicht so sehr schwanken und der Druck selten um mehr als 1 % nach oben oder unten vom Normaldruck abweicht, so ist das Instrument für eine Reihe von mehr praktischen Arbeiten mit geringer Stromstärke genügend genau, so z. B. für rohere elektroanalytische Arbeiten, wo es zugleich als Stromzähler verwendet werden kann.

Bei einem Volumen von V = 1500 ccm und einer Druckzunahme von 2 Atmosphären kann das Instrument 4—5 Ampèrestunden registrieren.

b) Für technische Zwecke.

Verfahren Eldridge, Clarke & Blum 1898.

Von technischen Vorschlägen zur elektrolytischen Knallgaserzeugung ist nur ein solcher von Eldridge, Clarke und Blum, U. S. A. P. 603058 bekannt geworden.

Da man nie von einer praktischen Ausführung dieses Vorschlages gehört hat und eine solche wohl auch kaum zu erwarten ist, so genügt es, wenn wir hier der Vollständigkeit halber den in den Fachzeitschriften[1]) erschienenen Patentauszug wiedergeben.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochem., 1898—1899, 246.

Die Gesamtanordnung ist aus den Figuren 82—84 ersichtlich.

Ein Stahlcylinder *2*, oben und unten mit Flanschen *5*, *6* versehen, ist innen ringsum möglichst dicht mit einem Mantel *10* aus Graphit oder

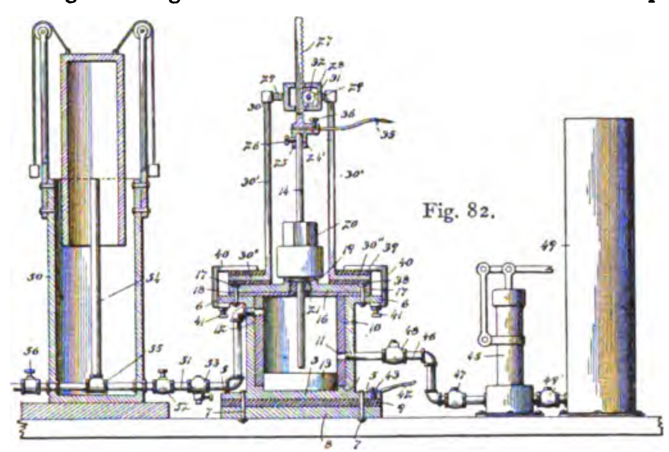


Fig. 82.

sonstigem schwer schmelzbaren Material ausgefüttert. Der Boden des Hohlraumes wird gebildet von einer Kohlenkathode *13*, die fest auf dem Boden des Stahlmantels *3* aufliegt. Durch Bolzen *7* ist die ganze Vorrichtung fest auf zwei Steinplatten *8*, *9* aufgeschraubt. Durch beide Cylinderwände führen diametral entgegengesetzt zwei Öffnungen *11*, *12*, erstere zum Einlassen des Wassers, letztere zum Ablassen der gebildeten Gase. Durch einen, mit einer Asbestschicht *18* gedichteten Deckel von ⊥⊥förmiger Gestalt, der durch Bolzen *17* auf die Flanschen festgeschraubt ist, wird der Hohlraum des Cylinders luftdicht verschlossen.

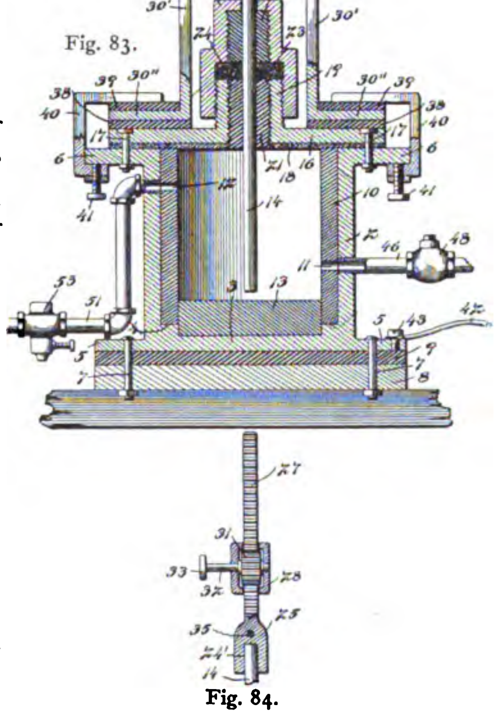


Fig. 83.

Fig. 84.

Durch den Fortsatz *19* des Deckels führt, vermittelst einer Asbest-Lehmmischung *21* isoliert, die Kohlenanode *14*. Auf dem Fortsatz ist ferner eine Metallhülse *20* aufgeschraubt, ebenfalls durch die Mischung bei *22* bis *24*

isoliert. Das obere Ende der Anode ist mittels der Schraube *26* in einer Klammer *25—24'* befestigt, die in eine Zahnstange *27* ausläuft. Letztere ist durch das in einem Gehäuse *28* befindliche Trieb *31* vertikal beweglich, an dessen Axe *31* ein isolierter Handgriff *32* angebracht ist. Zahnstange und Gehäuse ruhen auf einem Gestell 29—30', das vermittelst der Isolierringe *38*, *39* durch zwei Bügel *40—41* auf die Flansche *6* des Cylinders nichtleitend aufgeschraubt ist. Die Stromzuführung erfolgt durch die Drähte *35—42*, die durch Schrauben *36*, *43* festgehalten werden. Die Elektroden werden nunmehr miteinander in Berührung gebracht und nach erfolgter Bogenbildung wenig von einander entfernt. Sodann wird durch eine Pumpe *45* und Leitungen *46—49'* aus dem Behälter *49* Wasser bei *11* in den Hohlcylinder geleitet, das infolge der Hitze des Lichtbogens dissoziiert und als Knallgas bei *12* abgeht; ein Teil des Sauerstoffs jedoch verbindet sich mit der Kohle der Elektroden zu Kohlensäure. Durch Hahn- und Rohrstücke *53—56* wird das Gasgemisch in einen Gasometer *50* geleitet. Die Hauptmenge der Kohlensäure soll durch das Absperrwasser dort absorbiert werden. Der ganze Apparat ist so gebaut, dass seine einzelnen Teile (Cylinder, Gasometer u. s. w.) leicht auseinandernehmbar und transportabel sind.

C. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff allein.

a) Durch Depolarisation an der Kathode.

Es wurde mehrfach versucht, durch Elektrolyse ohne Anwendung von Diaphragmen reinen Sauerstoff auf die Weise zu erhalten, dass depolarisierende Kathoden den Wasserstoff für Reduktionsprozesse in Anspruch nehmen sollten.

Verfahren Coehn 1893.

Die meiste Beachtung fand von den diesbezüglichen Vorschlägen das Verfahren von Dr. A. Coehn, D. R. P. 75930 vom 14. Juli 1893.[1])

Patentanspruch:

Patentanspruch.

„Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff und den Halogenen, gekennzeichnet durch die Anwendung einer wasserstoffaufnehmenden, aus Metall bestehenden Kathode, um dieselbe darauf in Primär- oder Sekundärelementen zur Stromerzeugung zu verwenden."

Beschreibung.

Bei diesem allgemein gehaltenen Anspruche hatte Coehn speziell negative Accumulatorenplatten als Kathoden im Auge. Diese absorbieren wie bei der gewöhnlichen Accumulatorenladung den an ihnen auftretenden Wasserstoff bis zu einer Sättigungsgrenze, die sich durch heftiges

1) Stohmann-Kerl: Technische Chemie VII. 717.

Aufsteigen freien Wasserstoffs zu erkennen giebt. Diese mit Wasserstoff beladene Kathode sollte dann in einem beliebigen Primär- oder Sekundärelemente, dessen Zusammenstellung den lokalen Verhältnissen anzupassen wäre, als Elektrode dienen. Coehn schwebten z. B. Elemente vom Daniellschen Typus vor, bei welchen die Blei-Wasserstoffelektrode das Zink vertreten und durch ein Diaphragma getrennt dem Kupfer in Kupfervitriol gegenübergestellt werden sollte. Auch Einflüssigkeitselemente (Blei-Wasserstoff gegenüber Kohle oder Kupfer in Schwefelsäure) brachte Coehn in Vorschlag. Die Polarisation sollte durch rasche Zirkulation der Schwefelsäure oder durch Einblasen von Luft vermieden werden. Die von diesen Elementen geleistete Stromarbeit sollte teilweise den Strombedarf für die Sauerstofferzeugung decken.

Das Verfahren hat in technischem Umfange keinen Eingang gefunden, da es wohl schwer ist, bei genügender Ausnützung der Kathodenplatten die Grenze genau einzuhalten, bei welcher noch kein Wasserstoff an der Kathode entweicht. Man ist also nicht sicher, keine explodierbaren Gasgemenge zu erhalten. Ausserdem wird die teilweise Rückgewinnung der Energie z. B. bei der Fällung von Kupfer aus Kupfersulfat im Daniell-Element für industrielle Zwecke wohl zu teuer kommen.

Kupferoxydkathoden.

Es ist natürlich auch naheliegend, für die elektrolytische Sauerstoffgewinnung depolarisierende Kupferoxydkathoden zu verwenden.

Wenn auch hier die Regenerierbarkeit der Kupferoxydkathode ein Vorteil ist, so weist eine solche Anordnung doch ausser den Bedenken, die dem Coehnschen Vorschlage entgegenstehen, noch den Nachteil der geringen mechanischen Festigkeit der Oxydplatten und des unangenehmen Arbeitens mit konzentrierten Alkalilösungen auf.

Bei der technischen Durchführung der im Vorstehenden kurz berührten Verfahren wären auch jedenfalls grosse Übelstände in der Beaufsichtigung des Betriebes zu erwarten, welche Übelstände ausser den sonstigen angeführten Bedenken die ja thatsächlich vorhandene Energieersparnis gegenüber den Anordnungen mit polarisierenden Elektroden weit überwiegen dürften.

Verfahren Habermann 1892.

Habermann[1]) studierte ebenfalls die verschiedenen Methoden der Sauerstofferzeugung durch Elektrolyse. Die Occlusion von Wasserstoff durch Palladium erwies sich für die Darstellung grösserer Sauerstoffmengen als nicht anwendbar. Bessere Resultate wurden durch Elektrolyse einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von $KMnO_4$ erzielt. Am geeignetsten soll nach den Resultaten Habermanns die Verwendung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von K_2CrO_4 sein. Enthält die

1) Zeitschr. f. ang. Chemie 1892, 323—328.

Tabelle

Nr.	Jahr	Name	Patentiert			Schaltung
			in	Nr.	am	
1.	1885	D'Arsonval	—	—	—	Einpolig
2.	1888	D. Latchinoff	Deutschland	51998	20. Nov. 1888	Einpolig
			—	—	—	Doppelpolig
3.	1888	Ducretet	—	—	—	Einpolig
4.	1888	Renard	—	—	—	Einpolig
5.	1890	Delmard	Deutschland	52282	23. Nov. 1890	Einpolig
6.	1892	Habermann	—	—	—	Einpolig
7.	1893	Dr. A. Coehn	Deutschland	75930	14. Juli 1893	Einpolig
8.	1893	Bell	Deutschland	78146	30. Oktob. 1893	Einpolig
9.	1893	Garuti bzw. Garuti & Pompili bzw. Société l'Oxyhydrique	Deutschland England Ver. Staaten	83110 16588/93 534295	 5. Aug. 1893 19. Febr. 1895	Einpolig
			Deutschland England Ver. Staaten	83097 23663/96 629070	 6. März 1897 18. Juli 1899	
			Deutschland England	106226 12950/900	16. Febr. 1898 24. Oktob. 1900	
10.	1893	Siemens Brothers & Cie. und Obach	England	11973/93	21. April 1894	Einpolig
11.	1894	E. Ascherl	Österreich	44/5862	26. Sept. 1894	Einpolig
12.	1896	El. A.-G. vorm. Schuckert & Co.	Deutschland	G. M. 80504	19. Sept. 1896	Einpolig
13.	1898	Hazard-Flamand	Deutschland	106499	12. Juni 1898	Einpolig
14.	1898	Eldridge, Clarke und Blum	Ver. Staaten	603058	—	Einpolig
15.	1899	Dr. O. Schmidt	Deutschland	111131	13. Juni 1899	Doppelpolig
16.	1899	P. J. F. Verney	Frankreich	280374	—	Einpolig
17.	1900	M. U. Schoop	Deutschland Österreich	G. M. 141049 1285	5. Sept. 1900 1900	Einpolig

VIII.

Trennung der Gase wird bewirkt durch	Das Trennungsmaterial besteht aus	Elektrodenmaterial	Stromdichte Ampère pro qdcm	Betriebsspannung Volt	Elektrolyt	Zersetzungsprodukte +	Zersetzungsprodukte −
Poröse Diaphragmen	Leinwand oder Baumwolle	Eisen	2	?	KOH 30 %ig	O	H_2
Poröse Diaphragmen	Asbestgewebe	Eisen	3,5	2,5	NaOH 10 %ig	O	H_2
		+ Blei — Kohle			H_2SO_4 10—15 %ig		
	Pergamentpapier	Eisen	10,0		NaOH 10 %ig		
Poröse Diaphragmen	Asbestgewebe	Eisen	?	?	Alkalisch	O	H_2
Poröse Diaphragmen	Asbestgewebe	Eisen	?	2,7—3,0	NaOH 13 %ig	O	H_2
Poröse Diaphragmen	Asbestgewebe	Eisen	?	?	Alkalisch	O	H_2
—	—	Platin	?	?	20 %iges K_2CrO_4 + H_2SO_4	O	—
—	—	— Blei	?	?	H_2SO_4	O	—
Poröse Diaphragmen	Asbestgewebe m. vegetabilischen Längsfasern	Eisen mit Granalien	?	?	NaOH 15 %ig	O	H_2
Leitende Scheidewände	Blei	Blei	2—4	2,45—3	H_2SO_4 12 %ig	O	H_2
	Eisenblechen mit durchlochtem Band unten	Eisen	2		NaOH 21°B oder KOH 16—18,5°B		
	Eisenblechen mit durchlochtem Band in der Mitte						
Leitende Scheidewände	Eisendrahtnetz	Eisen	?	2,5	Alkalisch	O	H_2
Undurchlässige Glocken	Glas	Silber- od. Platindraht	?	?	Verdünnte H_2SO_4	O	H_2
Undurchlässige Scheidewände	Isolierendem Material	Eisen	?	2,8—3,0	NaOH 15 %ig	O	H_2
Nichtleitende Rinnen	Nichtleitendem Material	Metall	?	?	?	O	H_2
Keine	Keines	Kohle	?	Lichtbogen	Wasser	O+H_2	
Poröse Diaphragmen	Asbestgewebe	Eisen	ca. 2	2,5	K_2CO_3 10 %ig	O	H_2
Nichtleitende Rinnen	Nichtleitendem Material	Eisen	?	?	NaOH	O	H_2
Undurchlässige Rohre	Glas oder Thon	Eisen	?	2,25	Alkalisch	O	H_2
		Hartblei		3,6—3,9	Schwefelsäure D = 1,235		

Lösung 20% $K_2 Cr O_4$, so soll keine Wasserstoffentwicklung auftreten. Von einer technischen Verwertung dieser Vorschläge kann schon mit Rücksicht auf den hohen Preis der angewandten Rohmaterialien keine Rede sein.

b) Durch Metallfällung an der Kathode.

Die Gewinnung von Sauerstoff auf elektrolytischem Wege ist endlich auch in der Weise möglich, dass ein Metallsauerstoffsalz mit unlöslichen Anoden unter gleichzeitiger Metallfällung an der Kathode elektrolytisch zerlegt wird. Dieses Metall müsste natürlich ein solches sein, dass bei entsprechender Stromdichte kompakte, dickere Schichten des Niederschlages bei gutem Nutzeffekte und ohne gleichzeitige, auch nur geringe Wasserstoffentwicklung abgeschieden werden können. Durch diese Voraussetzung erscheint schon eine Reihe von Metallen, wie Zink, Nickel etc. ausgeschlossen. Am ehesten könnte diesen Bedingungen das Kupfer entsprechen, doch auch bei diesem Metalle wird einerseits, wenn man den Elektrolyten möglichst ausnützen will, eine sehr sorgfältige Betriebsüberwachung erforderlich werden, andererseits ist der Preisunterschied zwischen dem zu fällenden Metall und dem Metallsalze einer industriellen Verwertung des Verfahrens entgegen, endlich wird, da man die Lösungen nicht vollständig von dem Metall befreien kann und eine Nachsättigung mit Oxyden noch teurer käme, eine wertlose verdünnte Lösung der entsprechenden freien Säure, in welcher noch Reste des angewandten Metallsalzes enthalten sind, abfallen. Für Laboratoriumszwecke wurde die Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen mit unlöslichen Anoden für Sauerstoffdarstellung von Hoffer[1]) empfohlen. Die Elektroden sind verschieden gross, die Stromdichte an der Kathode möglichst klein, an der Anode möglichst gross.

Kupferfällung.

Eine industrielle Anwendung sämtlicher in dieser Gruppe besprochenen Verfahren ist also für die Zwecke der elektolytischen Sauerstoffgewinnung nicht zu erwarten.

Chronologische Übersicht.

Nachdem im Vorstehenden wohl so ziemlich alle, teils nur in Vorschlag gebrachten, teils wirklich in die Praxis eingeführten Verfahren zur elektrolytischen Zerlegung des Wassers besprochen worden sind, sei noch zur leichteren Übersicht eine Tabelle über dieselben gebracht (s. Tab. VIII Seite 88 u. 89), in welcher die Verfahren in chronologischer Reihenfolge nach der Zeit ihres Bekanntwerdens und unter Beifügung ihrer wesentlichsten Merkmale angeführt erscheinen.

---

1) Math.-naturw. Ber. aus Ungarn, Bd. 1 u. 2. — Ber. der deutschen chem. Ges. **22**, 168. — Die chemische Industrie **12**, 200.

IV. Anwendungen.

Aus den im vorhergegangenen Abschnitte enthaltenen Ausführungen lässt sich entnehmen, dass die Frage einer industriellen Elektrolyse des Wassers zum Zwecke der Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff vom technisch-konstruktiven Standpunkte in mehrfachen Ausführungsformen als gelöst betrachtet werden kann. Wenn auch Verbesserungen an den Apparaten und Verfahren selbstredend nicht ausgeschlossen sind, so werden dieselben jedenfalls von keiner solchen Tragweite mehr sein, dass sie für die Anwendbarkeit der technischen Wasserelektrolyse als solche entscheidend sein dürften. Andererseits ist, wie Schmidt gelegentlich eines Vortrages ganz richtig bemerkte, die Anwendbarkeit solcher Verfahren sowohl durch die in der letzteren Zeit vielfach erschlossenen billigen Kraftquellen, als durch die speziell der Kohlensäureindustrie zu verdankenden Fortschritte in der Aufbewahrung, Kompression und Versendung der Gase viel diskutierbarer geworden.

Allgemeines

Es erübrigt uns also noch, einzelne Anwendungsarten der besprochenen Apparate und ihre Konkurrenzfähigkeit mit anderen Verfahren zu besprechen.

Ehe wir hierzu übergehen, wollen wir kurz die bei der Beschreibung der verschiedenen Verfahren gebrachten Daten über Anlage- und Betriebskosten kurz zusammenstellen.

Tabelle IX.

Anlagekosten pro 1 Kw. Energieaufnahme.

(Nur die Kosten der Elektrolyseure als solche berücksichtigt.)

Anlagekosten.

System	Apparateneinheit			Preis Mk.	Mk. pro Kw.
	Ampère	Volt	Kilowatt		
Renard	365	2,7	0,98	80	82
Schmidt	15	65	0,975	1760	1805
	30	65	1,950	2400	1230
	60	65	3,900	3200	820
	100	65	6,500	4400	677
	150	65	9,750	7200	728
	15	110	1,65	1952	1182
	30	110	3,30	2800	848
	60	110	6,60	3840	582
	100	110	11,00	6000	545
	150	110	16,50	9600	582

System	Apparateneinheit			Preis Mk.	Mk. pro Kw.
	Ampère	Volt	Kilowatt		
Schmidt	15 30 60 100 150	220 220 220 220 220	3,30 6,60 13,20 22,00 33,00	3000 4250 7300 10720 17200	909 644 553 487 521
Schoop	175	3,6	0,63	277*	439
Garuti	400	2,5	1,00	?	?
Siemens Brothers & Cie. und Obach	750	3,0	2,25	750	333
El. A.-G. vormals Schuckert & Co.	600	2,9	1,74	250	144

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass die bipolar geschalteten Schmidtschen Apparate speziell bei kleineren Anlagen wesentlich teurer in den Anlagekosten zu stehen kommen, als die einpolig geschalteten Apparate. Dafür darf man aber nicht ausser Acht lassen, dass bei der bipolaren Schaltung ganz bedeutende Summen an Rohrleitungen, elektrischem Leitungsmateriale und Montage gespart werden. Dieser Unterschied springt am besten in die Augen, wenn man sich z. B. den Betrieb einer Anlage für die Füllung von Luftballons vorstellt. Ein normaler Militärballon beansprucht, um in 24 Stunden gefüllt zu werden, schon eine Anlage von ca. 200 Kw. Hierzu wären z. B. an Schmidtschen Apparaten des grössten Typs ca. 6—7 Stück erforderlich, während man Schoopsche Elektrolyseure ca. 320, Garutische 200, solche von Siemens Brothers & Obach gegen 90, und solche Schuckertschen Systems ca. 115 aufstellen müsste. Die geringen Differenzen in der Betriebsspannung sind hierbei, da es sich nur um einen rohen Vergleich handelt, vernachlässigt.

Ferner kommt beim Vergleich der Anlagekosten der Umstand in Betracht, dass, wenn nicht sehr grosse Anlagen aufgestellt werden, die eine genügende Anzahl von Hintereinanderschaltungen zulassen und den Anschluss an ein normales Gleichstrombeleuchtungsnetz ermöglichen, die einpoligen Apparate die Aufstellung einer besonderen, niedergespannten und relativ teureren Dynamomaschine sammt allem Zubehör erfordern.

Betriebskosten. Für die Gestehungskosten des elektrolytischen Sauerstoffs und Wasserstoffs haben sich bei jenen Verfahren, welche für die industrielle Praxis vorläufig in Betracht kommen, gemäss den Ausführungen des vorangehenden Abschnittes und je nachdem, ob beide Gase, sei es als Knallgas oder

getrennt, oder nur eines derselben verwertet werden können, die nachstehenden Betriebskosten ergeben:

Tabelle X.

Gestehungskosten der Gase pro 1 cbm.

System	Knallgas		Wasserstoff		Sauerstoff		Bemerkungen
	1 Pfg. p. Kw.-St. Mk.	5 Pfg. p. Kw.-St. Mk.	1 Pfg. p. Kw.-St. Mk.	5 Pfg. p. Kw.-St. Mk.	1 Pfg. p. Kw.-St. Mk.	5 Pfg. p. Kw.-St. Mk.	
A. Reine Kraftkosten für die Elektrolyse ohne Kompression.							
1. Schmidt	0,04	0,20	0,06	0,30	0,12	0,60	
2. Schoop							
a) alkalisch	0,036	0,18	0,054	0,27	0,11	0,54	
b) sauer	0,062	0,31	0,093	0,46	0,18	0,93	
3. Garuti	0,042	0,21	0,062	0,31	0,12	0,62	
4. Siemens & Obach	0,049	0,24	0,074	0,37	0,147	0,735	
5. Schuckert	0,054	0,27	0,081	0,41	0,163	0,816	
B. Gesamt-Betriebskosten inklus. Amortisation und Zinsen, jedoch ohne Kompression.							
1. Schmidt	0,31	0,53	0,45	0,77	0,88	1,52	
2. Schoop (sauer)*)	0,16	0,46	0,23	0,60	0,47	1,22	*) Nur Kraft, ferner Amortisation und Zinsen nur für die elektrol. Anlage.
3. Garuti	0,20		0,30		0,60		Wohl ohne Generalunkosten.
5. Schuckert	0,15	0,37	0,22	0,54	0,44	1,09	Ohne Amortisation, Zinsen der Gasometer s. Zubehör u. ohne Generalunkosten.
C. Gesamt-Betriebskosten inklus. Amortisation und Zinsen, jedoch mit Kompression.							
1. Schmidt	1,15	1,42	1,53	1,88	2,75	3,46	
3. Garuti*)	0,226		0,34		0,68		*) Ohne Amortisation und Zinsen der Druckflaschen u. ohne Generalunkosten.

Anschliessend an die Gestehungskosten wäre noch einiger Faktoren zu gedenken, die bei den Betriebskosten unter Umständen nicht unbeträchtlich ins Gewicht fallen können.

Anodenverbrauch.

Eine Frage wäre zunächst die des Anodenverbrauches bei Anwendung von Eisenelektroden in alkalischen Lösungen. Die durch die meisten Konstrukteure elektrolytischer Wasserzersetzungsapparate verbreitete Ansicht, dass der Elektrodenverbrauch infolge des „passiven Zustandes“ des Eisens praktisch vernachlässigt werden könne, scheint doch nicht

vollständig zutreffend zu sein. Diese Frage kam gelegentlich der Vorführung des Schmidtschen Apparates auf der VII. Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Zürich zur Diskussion. Nach den Mitteilungen, die Heraeus auf Grund seiner Betriebserfahrungen mit einer Schuckertschen Anlage machte, ist der Anodenverbrauch nicht unbedeutend. Heraeus suchte die Ursache zunächst in einem Chlor- und Schwefelsäuregehalt der mit Rücksicht auf die Betriebskosten gewählten billigeren Natronlauge und ersetzte dieselbe durch die reiner zu beschaffende, wenn auch kostspieligere Kalilauge, ohne dass jedoch der Eisenverbrauch zurückgegangen wäre. Die Elektroden hielten nach wie früher nur ca. ein Jahr lang. Es dürfte also wohl zum Teil elektrolytische Ferratbildung anzunehmen sein, welchen Vorgang bekanntlich Haber[1]) in letzterer Zeit zum Gegenstande gründlicher Studien gewählt hat.

Schmidt giebt hingegen an, dass bei einem 2 1/2 Jahre im Betriebe gestandenen Apparate seines Systems die Elektroden nur ca. 1 mm an Stärke abgenommen hatten. Allerdings ist hierbei nicht ausser Acht zu lassen, dass Schmidt nicht Ätzalkalien, sondern kohlensaures Kali, dieses natürlich auch frei von Schwefelsäure und Chlor verwendet.

Kohlensäureabsorption.

Eine Änderung in den Betriebsausbeuten elektrolytischer Wasserzersetzungsapparate, welche mit Ätzalkalien als Elektrolyte arbeiten, kann zum Teile auch durch die Absorption von Kohlensäure aus der Atmosphäre bewirkt werden. Hierzu ist zu bemerken, dass die meisten modernen Apparate ohnehin die Berührung des Elektrolyten mit der Luft möglichst einschränken, dass ferner eine Schichte von Mineralöl über dem Elektrolyten gute Dienste leistet, und dass endlich bei jenen Apparaten, welche bei höherer Temperatur arbeiten, die über dem Elektrolyten lagernde Dampfschichte die Kohlensäure der Atmosphäre in genügender Weise abhält.

Explosionssicherheit.

Was die Explosionssicherheit der Gase anbelangt, so dürfte die Grenze bei Sauerstoff bei Gehalten von 90—95% liegen. Es sind also alle neueren Konstruktionen in dieser Beziehung vollständig einwandfrei.

Konkurrierende Verfahren.

Als Konkurrenten der elektrolytischen Wasserzersetzung treten drei Gruppen von Verfahren auf, nämlich:

1. andere elektrochemische Verfahren, bei welchen Sauerstoff oder Wasserstoff als Nebenprodukte gewonnen werden,
2. physikalische Verfahren,
3. rein chemische Verfahren.

a) Elektrochemische α) Wasserstoff.

Als Nebenprodukt elektrochemischer Verfahren tritt speziell der Wasserstoff in grossen Mengen auf. Sämtliche Verfahren, welche auf der elektrolytischen Zersetzung der Alkalichloride beruhen, entwickeln dieses

1) Zeitschr. f. Elektrochemie. 1900—1901.

Gas in bedeutenden Mengen. Von diesen Verfahren werden jene, welche ohne Trennung der Elektrodenräume arbeiten, also die Chloratfabrikation und die gewöhnlich als elektrische Bleiche bezeichnete Hypochloritdarstellung eine gesonderte Verwertung des Wasserstoffs kaum zulassen, da einerseits, besonders bei der elektrischen Bleiche die Installation meistens eine zu kleine ist, andererseits bei beiden Gruppen von Verfahren der Wasserstoff leicht durch anodische Produkte (Sauerstoff, Chlor u. s. w.) in nicht unbedeutenden Mengen verunreinigt sein kann. Bei jenen Verfahren hingegen, welche die Chloralkalien behufs getrennter Darstellung von Chlor und Alkali zersetzen, kann der Wasserstoff in reinem Zustande gewonnen werden. Bei denjenigen Arbeitsmethoden dieser Gruppe, welche sich der Diaphragmen bedienen (z. B. Elektronverfahren), wird allerdings das Auffangen des Wasserstoffs mit nicht sehr angenehmen Abänderungen in der Apparatur verbunden sein. Solche Verfahren sind in der Regel froh, wenn sie ihren Anodenraum ordentlich dicht bekommen. Ein Abdichten auch des Kathodenraumes wird sich jedenfalls bei der Auswechslung der Diaphragmen recht unangenehm fühlbar machen. Doch die Möglichkeit und Durchführbarkeit der Gewinnung des Wasserstoffs als Nebenprodukt ist jedenfalls gegeben. So brachten auch z. B. die Vereinigten Chemischen Fabriken Leopoldshall als Nebenprodukt gewonnenen, komprimierten Wasserstoff seinerzeit in den Handel, doch hat die Erzeugung später wieder aufgehört.

Am leichtesten ist die Gewinnung des Wasserstoffs als Nebenprodukt bei jenen elektrolytischen Alkaliverfahren, welche mit Quecksilberkathoden arbeiten. Da hier das Amalgam in einem vom Zersetzungsapparate getrennten Raume zerlegt wird, so braucht letzterer nur gasdicht verschlossen und mit den entsprechenden Rohrleitungen versehen zu werden.

Bei dieser Gelegenheit drängt sich dem Verfasser die Erinnerung an eine interessante Verwendung des bei der Amalgamzersetzung frei werdenden Wasserstoffes auf. Der Verfasser hatte einmal eine Störmersche Versuchsanlage in Aachen zu begutachten. Da bei der Kleinheit der Anlage an eine Verwertung des Wasserstoffs nicht zu denken war, benutzte Störmer denselben für eine empirische Kontrolle des Nutzeffektes im Zersetzungsapparate. Der Wasserstoff trat aus dem gasdicht verschlossenen Amalgamwaschapparate durch ein enges, senkrechtes Rohr aus, wurde angezündet, und die Höhe der längs einer empirischen Skala aufsteigenden Flamme gab einen approximativen Anhalt für den Nutzeffekt.

Sehen wir aus den oben angeführten Gründen von der Chloratfabrikation und der elektrischen Bleiche ab, so kann man den Kraftverbrauch der sonstigen Anlagen, welche auf der elektrolytischen Zersetzung

der Alkalichloride beruhen, mit rund 45000 Kw. annehmen. Setzt man als durchschnittliche Stromausbeute für sämtliche konkurrierenden Verfahren 80 % ein und nimmt die durchschnittliche Betriebsspannung mit 4,5 Volt an, so ergiebt dies ein tägliches Wasserstoffquantum von rund 80000 cbm, welches heute noch zum grössten Teile unbenutzt entweicht.

Für eine elektrolytische Wasserstofferzeugung als solche wäre also keine Aussicht auf Erfolg, wenn der steigende Konsum die Chlor- und Alkalianlagen veranlasst, ihren Abfallwasserstoff im komprimierten Zustande auf den Markt zu bringen. Ausgenommen sind natürlich jene Fälle, wo Verbrauchsstellen örtlich derart gelegen sind, dass sich der Transport komprimierten Gases mit Rücksicht auf die Frachtkosten verbietet.

β) Sauerstoff.

Als Konkurrent für den elektrolytischen Sauerstoff treten andere elektrochemische Verfahren wohl nicht auf. Es ist zwar die Möglichkeit gegeben, dass z. B. bei elektrometallurgischen Verfahren, welche mit unlöslichen Anoden arbeiten, Sauerstoff als Nebenprodukt auftritt. Derselbe wird jedoch meistens mit Wasserstoff, je nach dem besseren oder schlechteren Nutzeffekt der kathodischen Fällung verunreinigt sein.

b) physikalische α) Sauerstoff.

Von physikalischen Verfahren ist die **Lindesche** Methode der Gewinnung flüssiger Luft ein Konkurrent, mit welchem die elektrolytische Sauerstoffgewinnung zu rechnen hat. Nach **Lindes** neueren Mitteilungen[1]) ist er im stande, bei seinen kleineren Maschinen die flüssige Luft mit 3 H.P.-Stdn. pro kg, bei den grössten bisher gebauten Typs mit 2 H.P.-Stdn. pro kg zu erzeugen und hält er eine Ermässigung des Kraftbedarfes auf 1,5 H.P.-Stdn. pro kg für durchführbar. Die Gesamtkosten berechnet **Linde** bei grösseren Anlagen mit 10 ₰ pro kg. Hierbei sind aber natürlich die grossen Verluste, welche die flüssige Luft beim Transporte erleidet, nicht in Berücksichtigung gezogen.

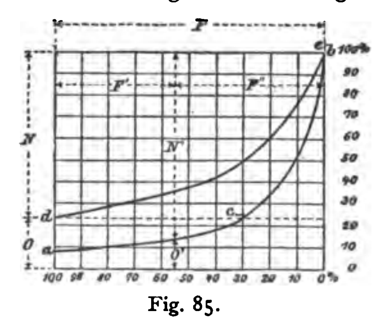


Fig. 85.

Die Möglichkeit, die flüssige Luft in stickstoff- und sauerstoffreiche Gasgemenge zu fraktionnieren, ist bekannt. Über diese Trennung bei Atmosphärendruck hat **Linde** die in Fig. 85 wiedergegebene Kurve aufgestellt. Bei Beginn der Verdampfung hat das Gasgemenge ca. 92 % *N* und 8 % *O*. Dieses Verhältnis ändert sich nach der Kurve *acb* bei fortschreitender Verdampfung. Die Kurve *dc* zeigt die Anreicherung des Flüssigkeitsrestes an Sauerstoff. Wird bei einer elektrolytischen Anlage der Wasserstoff ebenfalls entsprechend verwertet, so kann dieselbe nach

1) Zeitschr. des Vereins deutscher Ing. 1900, 70.

bisherigen Betriebsergebnissen mit Lindeluft, gleiche Kraftpreise in Vergleich gezogen, konkurrieren, da die Elektrolyse um das geringere Anlagekapital, mithin mit geringeren Amortisationsquoten und Zinsen im Vorsprung ist. Ungünstiger wird das Verhältnis, wenn der Wasserstoff nicht verwertet werden kann. Noch weiter zu gunsten der Lindeluft wird sich das Verhältnis verschieben, wenn sich die Hoffnungen dieses Erfinders, nach neueren, noch nicht durchgeführten Konstruktionsprinzipien 1 cbm Gas mit 50 % Sauerstoff für 1 H.P.-Stde. herzustellen, verwirklichen sollten. Für diesen Fall rechnet Linde die Gesamtkosten für 1 cbm 50%igen Sauerstoffs mit 2,5 ₰, worin die hierfür in Aussicht genommene 1 H.P.-Stde. mit 1,2 ₰ eingesetzt ist.

Konkurrenzfähig bleibt der elektrolytische Sauerstoff ohne Zweifel in allen jenen Fällen, wo es auf reine Gase ankommt, da die flüssige Luft im besten Falle die Herstellung eines Gasgemisches zulässt, welches 70—75% Sauerstoff enthält. Auch bei kleineren Installationen wird die Elektrolyse aller Voraussicht nach das Feld behaupten.

c) chemische α) Wasserstoff.

Die rein chemischen Methoden der Wasserstofferzeugung erstrecken sich im grossen und ganzen auf die Auflösung von Metallen (Eisen, Zink u. s. w.) in Säuren. Diesen Verfahren ist die elektrolytische Darstellung, wie später noch ausführlicher dargelegt wird, technisch und ökonomisch überlegen.

β) Sauerstoff.

Die chemischen Verfahren der Sauerstofferzeugung, welche darauf beruhen, den Sauerstoff der Luft in chemische Verbindungen eintreten zu lassen, welche denselben wieder leicht abzugeben in der Lage sind, also die Verfahren, welche sich des Baryumsuperoxydes, der Orthoplumbate, des mangansauren Natrons u. s. w. bedienen, liefern ebenfalls nur ein unreines Produkt von ca. 85—90% Sauerstoff und gilt also bezüglich derselben das von der Lindeluft gesagte.

Die Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff aus sauerstoffreichen Verbindungen wie Quecksilberoxyd, Kaliumchlorat, Mangansuperoxyd, dichromsaurem Kalium u. s. w. kommen derzeit als Konkurrenten nicht mehr ernstlich in Betracht.

Kompression.

Bezüglich der Kompression der Gase wäre noch zu erwähnen, dass mit derselben gewöhnlich nicht über 100—110 Atmosphären gegangen wird, nur in Ausnahmefällen kommt ein Druck bis zu 200 Atmosphären in Anwendung. Einige Details über Kompressionsanlagen bringt M. U. Schoop in seiner kürzlich erschienenen Brochüre.[1]) Die Druckflaschen werden gewöhnlich für einen Inhalt von 10—250 l erzeugt. Das Gewicht derselben beträgt im Durchschnitt 10 kg auf 1 cbm Gas.

---

1) M. U. Schoop: Die industrielle Elektrolyse des Wassers. 1901.



Auf die gangbarsten Grössen von Druckflaschen bezieht sich die nachstehende, der erwähnten Brochüre entnommene Tabelle:

Tabelle XI.

Länge in m	Äusserer Durchmesser in m	Ungefähres Gewicht in kg	Wasser in Liter	Preis der leeren Flaschen Mk.
0,432	0,076	6	1,40	24,—
0,609	0,102	11	3,68	27,—
0,600	0,140	20	7,00	30,—
0,930	0,140	20	11,00	33,—
1,346	0,140	40	16,70	47,—
1,090	0,203	45	26,80	60,—
2,000	0,205	73	50,00	80,—

Einzelne Lieferanten versehen in zweckmässiger Weise behufs Hintanhaltung folgenschwerer Verwechslungen die Druckflaschen für Sauerstoff mit Rechtsgewinde, jene für Wasserstoff mit Linksgewinde und schwarzen Düsen.

Spezielle Anwendungen.

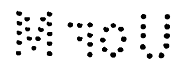
Die Anwendungen des Sauerstoffs und Wasserstoffs, respektive des Knallgases sind allgemein bekannt und sollen hier als Schluss dieser Monographie kurz zusammengefasst und einige neuere Vorschläge etwas ausführlicher erwähnt werden.

1. Knallgas. a) Hohe Temperaturen.

1. Knallgas.

a) Für hohe Temperaturen, insbesondere Metallbearbeitung: Diese Anwendungsart reicht bis auf die Arbeiten Claire-Devilles zurück, Platin in der Knallgasflamme zu schmelzen. In manchen Fällen kann der elektrische Ofen durch die Knallgasflamme ersetzt werden, und sei diesbezüglich an die Versuche über Darstellung von Carbid ohne Strom erinnert. Neuerer Zeit gewinnt auch die Frage der Verwendung von Knallgas beim Glasofen wieder an Interesse. Auch die bei der Beschreibung der Apparate angeführten Versuche Ascherls bewegten sich in dieser Richtung. Die Herstellung grosser Glasgefässe aus Glasplatten und Verschmelzen der Kanten mit der Knallgasflamme wird in England industriell durchgeführt.

In der Metallbearbeitung hat sich die Knallgasflamme in vielen Fällen dort einen bevorzugten Platz erobert, wo die Natur des Metalles kohlenstoffhaltige Gase selbst unter Zumischung von Sauerstoff ausschliesst. Ein Kohlenstoffgehalt verhindert in manchen Fällen entweder ganz die Lötung oder beeinträchtigt die Eigenschaften des zu lötenden Metalles. Auch Reparaturen an Wasserröhrenkesseln können mit der Knallgasflamme leicht durchgeführt werden.



Das Löten des Bleies soll weiter unten bei den Anwendungen des Wasserstoffes besprochen werden, nachdem hierzu nicht eigentlich Knallgas, sondern ein sauerstoffärmeres Wasserstoff-Sauerstoffgemisch verwendet wird.

b) Beleuchtung.

b) Beleuchtung: für derartige Zwecke wird das Knallgas schon lange als sogenanntes Drummondsches Kalklicht verwendet und hat sich für spezielle Zwecke ein, wenn auch beschränktes Anwendungsgebiet erhalten. In dem letzten spanisch-amerikanischen Kriege soll es für Scheinwerfer wieder in grösserem Massstabe verwendet worden sein.

Für allgemeine Beleuchtungszwecke konnte es bisher niemals Fuss fassen, trotz der regen Thätigkeit, die diesbezüglich manche Erfinder dafür entfalteten. Die Haupthindernisse dürften wohl in der grossen Explosionsgefahr und in den Schwierigkeiten, entsprechend dauerhafte Glühkörper zu erzeugen, zu suchen sein. Die Versuche nach dieser Richtung wurden jedoch nicht aufgegeben. So liegt z. B. dem Verfasser eine in jüngster Zeit eingereichte österreichische, am 15. Mai 1901 ausgelegte Patentanmeldung Urbanitzkys vor.

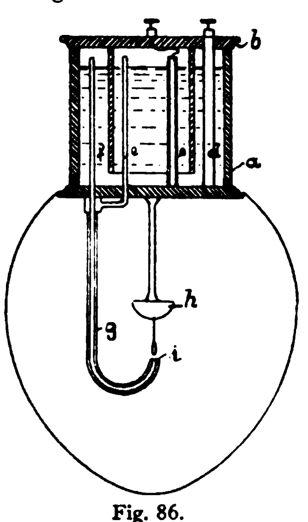


Fig. 86.

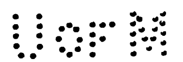
Nach dieser Anmeldung soll die Elektrolyse des Wassers in jeder Lampe selbst erfolgen und das Knallgas einen Glühkörper zum Glühen bringen. In der in Fig. 86 dargestellten Zeichnung bezeichnet *ab* die Zersetzungszelle, *cd* die Elektroden, *ef* die Gasableitungsrohre, die sich zu dem Doppelrohre *g* vereinigen, *h* den Glühkörper, während *i* eine Zündvorrichtung für das Knallgas andeutet.

Ganz abgesehen von den konstruktiven und betriebstechnischen Schwierigkeiten, scheint der Anmelder ganz vergessen zu haben, zu welchen Zuleitungsquerschnitten er gelangen würde, wenn zu jeder einzelnen Lampe niedergespannter Gleichstrom (2,5—3 Volt) für die Wasserzersetzung zugeführt werden müsste.

c) Sprengzwecke.

c) Sprengzwecke. Nicht so allgemein bekannt sind die Versuche, das Knallgas für Sprengzwecke zu verwenden.

Bereits im Jahre 1893 waren durch die Siemens & Halske A.-G. in Wien Versuche in Angriff genommen worden, die Elektrolyse direkt zu Sprengzwecken zu verwenden. Die ersten Versuche bezweckten, an Ort und Stelle der Zündung in kleinen, entsprechend dichten Kapseln elektrolytisch Halogenstickstoffverbindungen zu erzeugen. Später wurden



die Versuche auf komprimiertes Knallgas ausgedehnt. Als Zersetzungsapparat dienten bei den Versuchen sehr starkwandige, birnenförmige, mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehene Glaskölbchen, Fig. 87.

Diese wurden mit dem Elektrolyten soweit gefüllt, dass die Platindrähte nicht ganz eintauchten, und hierauf zugeschmolzen. Zum Zwecke der Zündung wurde nach beendigter Elektrolyse von der für diesen Zweck dienenden Stromquelle auf den Stromkreis eines Induktoriums umgeschaltet. Für grössere Versuche wurden dann gedrehte Stahlkapseln von der in Fig. 88 dargestellten Form in Verwendung genommen. Die Angelegenheit wurde jedoch, in erster Linie wegen Patentschwierigkeiten, nicht weiter verfolgt.

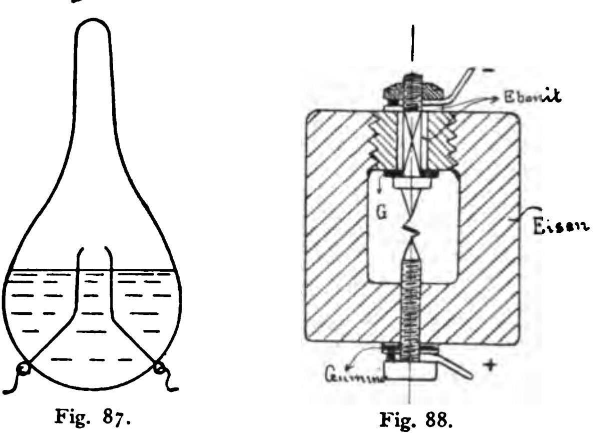
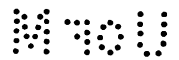


Fig. 87. Fig. 88.

Den gleichen Gedanken suchte Ochsé zu verwerten.[1] Derselbe verwendete Stahlcylinder von 180 mm Länge, welche durch einen Pfropfen, der die Elektroden und die Zündung trug, verschlossen waren. Diese Hülsen konnten einem Druck bis zu 1200 Atmosphären widerstehen und enthielten 22,5 g Wasser und 2,5 g Natronlauge. Bei 8—10 Volt Klemmenspannung wurde eine Stromstärke von 0,8—1 Ampère erreicht. Die Elektrolyse wurde so lange fortgesetzt, bis 20 g Wasser zersetzt waren, und hierauf die Explosion des Knallgases durch den Induktionsfunken eingeleitet. Die sprengende Wirkung einer solchen Patrone soll ca. 150 g eines der modernen, unter Zusatz von Ammoniumnitrat hergestellten Sicherheitssprengstoffe (Roburit, Bellit, Securit u. s. w.) entsprochen haben. Den gleichen Gedanken hat später Cornara in der englischen Patentschrift Nr. 30253 vom 21. Dezember 1897 niedergelegt. Nur die Form der Patrone ist etwas modifiziert.

1) D. R. P. 67153. — Jacobsen, Repertorium 1893. I. 238. — El. Engineer, London. XXVII. No. 19. 13. Mai 1898. — Elektrochem. Ztschr. 1898—99. 127.



In der letzten Zeit scheint man von den Versuchen, das komprimierte Knallgas in der Patrone selbst elektrolytisch herzustellen, wieder abgekommen zu sein. Die Versuche über Knallgasverwendung für Sprengzwecke bewegen sich jetzt mehr in der Richtung, das Knallgasgemenge ausserhalb der Patronen zu erzeugen und in denselben erst mechanisch zu komprimieren.

Als Beispiel einer solchen Patrone sei der mit D. R. P. 107531 geschützte Boehmsche Füllverschluss für Knallgassprengpatronen, Fig. 89, ausgeführt.

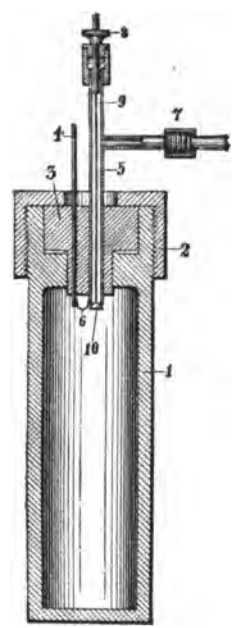


Fig. 89.

In derselben bezeichnet:
1 das Patronengehäuse,
2 den aufgeschraubten Hauptverschluss,
3 den Dichtungspfropfen,
4 die eine Zündelektrode,
5 ein zum Füllen dienendes Stahlrohr, zugleich zweite Zündelektrode,
6 den Glühfaden,
7 den Schraubstutzen zum Anschrauben der Luftpumpe,
8 die Schraube zum Anziehen der Zugspindel,
9 die Zugspindel,
10 den Dichtungskonus.

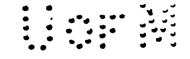
Von einer definitiven Einführung der Knallgassprengung, sei es durch direkte oder durch indirekte Erzeugung des Gases, kann bisher nicht gesprochen werden.

2. Wasserstoff.

2. Wasserstoff.
a) Luftschiffahrt.

a) Luftschiffahrt: Für diesen Zweck wird der Wasserstoff schon seit langer Zeit verwendet, und ist in dieser Beziehung die elektrolytische Wasserstofferzeugung allen anderen Darstellungsmethoden weitaus überlegen. Für Zwecke der Luftschiffahrt soll der Wasserstoff so rein als möglich sein, damit der Auftrieb des Ballons bei möglichst kleinem Balloninhalt der erreichbar grösste wird. Dadurch wird einerseits an teurem Ballonmaterial, andererseits an Transportkosten für das komprimierte Gas gespart. Nun ist der auf chemischem Wege aus Eisen und Schwefelsäure dargestellte Wasserstoff nahezu doppelt so schwer als das reine Gas (160:89), während Elektrolytwasserstoff leicht um nur 25 % schwerer als das reine Gas erhalten werden kann.[1]) Bis heute stellen schon die italienischen, französischen und schweizer Heeresverwaltungen

1) W. Dürer, Elektrochemische Zeitschr. VIII. (1901), 2.



ihren Wasserstoff für Ballonzwecke elektrolytisch her. Die deutsche Armee verwendet komprimierten Abfallwasserstoff von elektrolytischen Chlor-Alkali-Anlagen.

b) Lötzwecke.

b) Lötzwecke: Hier kommen in erster Linie die Anwendungen in der Accumulatorentechnik und der Schwefelsäurefabrikation zum Zwecke der Bleilötung in Betracht.

Blanke Bleioberflächen können bekanntlich mit dem Lötrohr mit einer Wasserstoffluftflamme leicht gelötet werden. Der hierzu erforderliche Wasserstoff wurde früher ausschliesslich aus Rohzink und verdünnter Schwefelsäure (15—20 %ig) hergestellt. Es würde hier zu weit führen, die gebräuchlichsten, hierzu benutzten chemischen Entwicklungsapparate für Wasserstoff anzuführen und sei diesbezüglich auf die Litteratur verwiesen.[1])

Einer der Hauptübelstände des chemischen Verfahrens liegt in dem Umstande, dass beim Auflösen des Zinks sämtliches in der Schwefelsäure enthaltene Arsen nach der Gleichung

$$As_2O_3 + 6\,H_2SO_4 + 6\,Zn = 2\,AsH_3 + 3\,H_2O + 6\,ZnSO_4$$

in Arsenwasserstoff übergeht. Da Gehalte von $^1/_2$ % Arsen in der Schwefelsäure gar nicht so selten sind, so ist es leicht erklärlich, dass das andauernde Arbeiten unter solchen Umständen an den chemischen Wasserstoffentwicklern, die noch dazu oft undicht sind und aus denen nicht selten aus abgelöschten und nicht abgedrehten Brennern unverbranntes Gas entweicht, von den unangenehmsten sanitären Folgen für die Arbeiter sein kann. Es wurde daher auch von Accumulatorentechnikern vorgeschlagen, den chemisch dargestellten Wasserstoff durch glühende Kupferrohre zu leiten und hierauf abzukühlen, wobei das Arsen abgeschieden wird oder ihn durch Waschen mit Kaliumpermanganatlösung vom Arsen zu befreien.[2])

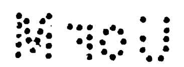
Diese sanitären Übelstände werden natürlich bei der elektrolytischen Wasserstoffdarstellung vollständig vermieden. Auch ist die Explosionsgefahr in den Apparaten selbst bei dieser Art der Herstellung eine geringere. Endlich kann bei der Verwendung elektrolytischer Wasserstoffgeneratoren auch der gleichzeitig entwickelte Sauerstoff an Stelle der Luft in der Gebläseflamme verwendet werden, was eine Zeitersparnis von ca. 50 % bei Lötung zur Folge hat.

Doch auch in ökonomischer Beziehung ist hier die Elektrolyse gegenüber der chemischen Darstellung im Vorteil.

Für 1 kg Zink, welches man heute wohl mit 35 Pf. berechnen muss, sind 2 kg Schwefelsäure oder rund 14 Pf. erforderlich. Für diese

1) Z. B. P. Schoop: Die Sekundärelemente II. 1895, 41. — Zeitschr. f. Elektrochemie II. (1895—96), 203.

2) P. Schoop: Die Sekundärelemente II. 1895, 45.



Ausgabe von in Summa 49 Pf. sind theoretisch 32 g oder nicht ganz 360 l Wasserstoff erhältlich. Da jedoch Zink und Säure nicht vollständig ausgenutzt werden, kann man annehmen, dass 800 Ampèrestunden zur elektrolytischen Erzeugung des gleichen Wasserstoffvolumens genügen. Bei 2,5 Volt Klemmenspannung sind also 2 Kilowattstunden oder nach den bereits mehrfach angewandten Kraftpreisen 2—10 Pf. an Kraftkosten erforderlich.

Die Gesamtkosten für die Lötung stellen sich nach den Betriebsergebnissen verschiedener Accumulatorenfabriken bei der Lötung mit elektrolytischen Apparaten circa um die Hälfte billiger, als bei chemischer Wasserstoffentwicklung. Ausser der Ersparnis an Gaskosten und Zeit kommt hierbei auch der Wegfall von Hilfsarbeitern in Betracht.

Für Montagen ausserhalb der Fabrik müssen die Gase natürlich komprimiert werden, doch sind die an Gasflaschen zu transportierenden Gewichte nicht grösser, als solche bei den chemischen Entwicklungsapparaten in Betracht kommen.

Über das Bleilöten mit komprimiertem Wasserstoff bezw. Sauerstoff hat M. U. Schoop vor kurzem eine interessante, ausführliche Abhandlung veröffentlicht.[1]) Da dieselbe sich jedoch auf die elektrolytische Erzeugung der Gase nicht erstreckt, sondern lediglich deren Verwendung nach erfolgter Kompression behandelt und diesbezüglich ausführliche Bedienungsvorschriften bringt, sei hier nur auf die Originalarbeit verwiesen.

Erwähnt mag noch werden, dass, nachdem die Lötflamme reduzierende Eigenschaften haben muss, bei der Verwendung elektrolytisch erzeugter Gase sich ein geringer Sauerstoffüberschuss ergiebt. An Stelle des Verhältnisses $1\,H : {}^1/_2\,O$, in welchem der Elektrolyseur die Gase liefert, wurden dieselben im Verhältnisse $1\,H : {}^1/_8\,O$ konsumiert.

Lötungen mittels Lötkolbens und eines leichtflüssigen Lots treten ja auch mit der Wasserstofflötung mehrfach in Konkurrenz, doch ist hierbei nach Angabe von Fachleuten[2]) eine reinere Bleioberfläche erforderlich, und soll auch die Güte der Lötung gegenüber der autogenen Verbindung des Bleis zurückstehen, ganz abgesehen von den sanitären Übelständen, welche der Quecksilbergehalt des leichtflüssigen Lotes im Gefolge hat.

Für die Schwefelsäureindustrie ist die Wasserstofflötung mit elektrolytischen Generatoren, insbesondere mit Rücksicht auf die schnelle Durchführbarkeit senkrechter Nähte, von Wichtigkeit.

Mit sehr gutem Erfolge bedient sich Heraeus in Hanau einer Gebläseflamme mit grossem Wasserstoffüberschuss für die autogene Verbindung des Aluminiums. Die auf der Pariser Ausstellung vorgeführten Probestücke haben berechtigtes Aufsehen erregt.

---

1) Zeitschr. f. Elektrotechnik, Wien, XIX. (1901), 224.

2) Centralblatt für Accumulatoren- und Elementenkunde, Nr. 12, 1900.

c) Beleuchtung.

c) Beleuchtung. Die Versuche, den Wasserstoff zu Beleuchtungszwecken zu verwenden, reichen bis in das Jahr 1846 zurück, wo Gillard in Frankreich vorübergehend ein Verfahren einführte, nach welchem Platinnetzkörbchen durch brennenden Wasserstoff zur Weissglut gebracht wurden. Ein definitiver Erfolg wurde ebensowenig erreicht, wie durch die späteren Versuche Whites und Leprinces über die Anwendung karburierten Wasserstoffs. In der letzten Zeit hat speziell Schmidt die Verwendung des Wasserstoffs für Beleuchtungszwecke in Verbindung mit dem Auerschen Glühstrumpfe wieder aufgegriffen.

Schmidt hat seine Ansichten über diesen Punkt zuerst vor der VII. Jahresversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Zürich 1900 entwickelt, und entspann sich damals eine lebhafte Debatte über den Gegenstand, in welcher speziell Nernst die hohe Beanspruchung der Glühstrümpfe durch das Wasserstoffgas, und Förster die schwierige Ventilfrage gegenüber den Ausführungen Schmidts ins Treffen führte.

Von den Ansichten Schmidts, die derselbe dem Verfasser in einer längeren privaten Mitteilung in liebenswürdigster Weise ausführlich ergänzte, sei nachstehend im Auszuge das wichtigste wiedergegeben:

Die vorzüglichsten Eigenschaften des Wasserstoffs, welche denselben für Beleuchtungszwecke gut geeignet erscheinen lassen, sind seine Unschädlichkeit für den Organismus, die hohe Verbrennungswärme, das geringe Gewicht, die relativ hohe Entzündlichkeit, die leichte Fortleitbarkeit und die chemische Inaktivität desselben gegen das Installationsmaterial. Seine Verbrennung erzeugt nur Wasserdampf, keine übelriechenden Produkte, und entzieht der Atmosphäre die geringste Sauerstoffmenge. Die Flamme ist zwar nichtleuchtend, bringt aber einen Auerschen Glühkörper zur hellsten Weissglut, wobei ein solcher gewöhnlicher Grösse die für die meisten Zwecke viel zu hohe Lichtmenge von mehreren hundert Normalkerzen erzeugt.

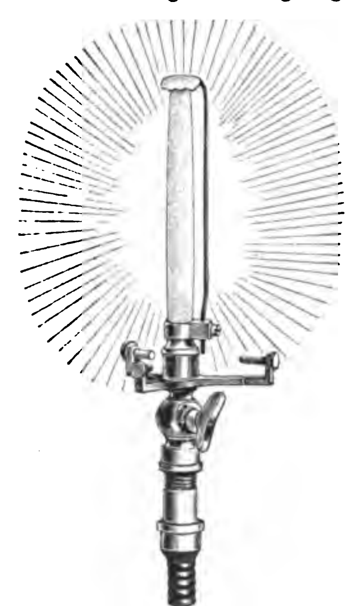


Fig. 90. Brenner für Wasserstofflicht.

Schmidt verwendet daher für seine Beleuchtungsversuche bedeutend kleinere Glühstrümpfe von ca. 6 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser, von denen einer in Fig. 90 dargestellt ist. Durch die kleineren Dimensionen ist der Glühkörper widerstandsfähiger gegen Erschütterungen.

Der von Nernst eingeworfene Übelstand der stärkeren Inanspruchnahme des Glühkörpers durch die Wasserstoffflamme wird nach Ansicht Schmidts durch den Umstand ausgeglichen, dass der Wasserstoff keinerlei Verunreinigungen, wie Eisenverbindungen, Staub u. s. w. enthält, welche die Dauer der Glühstrümpfe ebenfalls beeinträchtigen. Die für die Beleuchtungstechnik unangenehme Eigenschaft der Geruchlosigkeit teilt der Wasserstoff mit dem Wassergas und könnte dieselbe beim Wasserstoff in gleicher Weise, wie dies heute beim Wassergas üblich ist, z. B. durch geringe Mengen von Merkaptandampf umgangen werden.

Die hohe Verbrennungstemperatur des Gases hat einen ausserordentlich kleinen Gasverbrauch zur Folge.

Schmidt vergleicht in seinen Ausführungen den Wasserstoff in erster Linie mit Leuchtgas und Acetylen, und will die Überlegenheit des ersteren insbesondere durch nachstehende Thatsachen beweisen:

1. Sanitäre Vorteile, da nur Wasserdampf als Verbrennungsprodukt entsteht, und geringste Sauerstoffentziehung aus der Atmosphäre bei wesentlich kleinerer Wärmeentwicklung stattfindet.

2. Bedeutend geringere Rohrquerschnitte. Dieselben sind, auf gleichen Druck und gleiches Volumen bezogen, achtmal kleiner als bei Leuchtgas und zehnmal kleiner als bei Acetylen. Auf transportierte Normalkerzen bezogen sind die Rohrquerschnitte gegenüber den gleichen Gasen bei Wasserstoff nur $^1/_{15}$ und $^1/_9$.

3. Bedeutend leichtere, gefahrlose Komprimierbarkeit auf mehrere hundert Atmosphären ohne Änderung der Eigenschaften, während Leuchtgas durch Kompression entwertet wird, die für die Waggonbeleuchtung verwendeten Öl- und Fettgase nur Kompressionen bis 10 Atmosphären zulassen und das Acetylen eine höhere Verdichtung als auf 2 Atmosphären wegen der Explosionsgefahr ausschliesst.

4. Die Möglichkeit höheren Druckes in den Rohrleitungen, so dass die Flamme in jeder Richtung, auch nach unten brennen kann, was schon bei 200 mm Wassersäule durchführbar ist.

5. Geringere Explosionsgefahr, da dieselbe bei Wasserstoff erst bei einem Luftgehalte von 9,5 %, hingegen bei Acetylen bei 3,8 %, bei Leuchtgas bei 8 % beginnt und das Diffusionsvermögen des Wasserstoffs ein 20 mal grösseres als das der Luft ist, der Ausgleich ausgeströmten Gases also sehr rasch stattfindet.

Bezüglich der Kosten der Wasserstoffbeleuchtung giebt Schmidt im Vergleich mit den beiden erwähnten Gasarten nachstehende Vergleichszahlen an.

Bei Leuchtgas verbraucht man bei einem Heizwerte von 5500 Kalorien im Auerbrenner 2,1 l, bei 220 mm Druck 1 l Gas, bei Wasseroff

etwas unter 1 l, bei Acetylen 0,75 l und bei der praktisch bisher nicht durchführbaren Verbrennung derselben im Auerstrumpf 0,36 l Gas pro Normalkerzenstunde.

Da natürlich der Gaskonsum je nach der Flammenstärke schwankt, nimmt Schmidt auf Grund von Versuchsresultaten für kleine Brenner 1,5, für grosse 1 l, im Mittel 1,25 l Wasserstoffkonsum pro Kerzenstunde an.

Mit Rücksicht auf die in beiden Fällen stattfindende Erzeugung mit Hilfe der Elektrizität, drängt sich in erster Linie der Vergleich zwischen dem Wasserstofflicht und dem Calciumcarbid, resp. Acetylen auf. Es liefert ein Kilowatttag 4 cbm Wasserstoff = 3200 Kerzenstunden einerseits und 4 kg Calciumcarbid = 1200 l Acetylen = 1600 Kerzenstunden andererseits. Hierbei ist aber der bedeutend höhere Verbrauch an Rohmaterialien und Elektroden bei der Carbiderzeugung im Vergleich zur Wasserelektrolyse noch nicht berücksichtigt. Um zu einer genaueren Vergleichsbasis zu gelangen, geht Schmidt vom Marktpreise des Calciumcarbids aus, und rechnet denselben mit rund 26 Pf. pro kg mit einem Selbstkostenpreise von 14,5 Pf. Von letzterem entfallen rund 5 Pf. auf das Rohmaterial und dessen Vorbehandlung, so dass also 9,5 Pf. für Strom, Öfen und deren Unterhaltung, sowie für Generalunkosten erübrigen. Rechnet man den Strom mit 4 Pf., so ergiebt sich der ohnedies nur bei sehr billigen Kraftanlagen mögliche Preis von 0,66 Pf. pro Kilowattstunde.

Mit einem Selbstkostenpreise von 14,5 Pf., wofür 1 kg Calciumcarbid = 400 Stundenkerzen erhältlich ist, können nun elektrolytisch 1540 l Wasserstoff = 1230 Stundenkerzen erhalten werden.

Gegenüber dieser besseren Kraftausnutzung durch die Wasserstofferzeugung kommt aber die leichtere Aufspeicherungs- und Transportfähigkeit des Calciumcarbids in Betracht. Mit Berücksichtigung des Kraftverbrauches für die Kompression des Wasserstoffs, Frachtkosten für Transport und Rücktransport der Druckflaschen (10 kg pro cbm) und Amortisation derselben bei 20 Transporten pro Jahr, kommt Schmidt zu nachstehender Vergleichsrechnung.

Selbstkosten von 10000 Kerzenstunden auf 500 km Entfernung transportiert:

Aus Carbid:		Aus Wasserstoff:	
26 kg Carbid	3,60 Mk.	12,5 cbm Wasserstoff . . .	1,18 Mk.
Verpackung	0,40 „	Kompression	0,10 „
Entwicklung des Acetylens, Reinigung u. Apparatenzinsen	0,40 „	Flaschenzinsen	0,65 „
		Entleerung und Ventile . .	0,08 „
Fracht auf 500 km	0,50 „	Fracht u. Rückfracht, 500 km	2,50 „
	4,90 Mk.		4,51 Mk.

Es ist daraus ersichtlich, dass 500 km Entfernung schon so ziemlich die Grenze der Konkurrenzfähigkeit des Wasserstoffs gegenüber dem Acetylen bedeuten.

Bei kleinen Entfernungen würde man natürlich zur Rohrleitung greifen. In welchem Umfange sich hier Betriebsschwierigkeiten in Bezug auf genügend gasdichte Rohrleitungen ergeben, lässt sich bei dem versuchsweisen Stadium der Frage noch nicht übersehen.

d) Motorische Zwecke.

d) Motorische Zwecke: Die naheliegende Verwendung des Wasserstoffs für motorische Zwecke wurde ebenfalls schon mehrfach in Betracht gezogen, ohne dass aber bisher nennenswerte Resultate erzielt worden wären.

3. Sauerstoff.

3. Sauerstoff.

Was endlich die Anwendungen des Sauerstoffs anbelangt, so ist es keine Frage, dass bei genügend billigen Preisen sich eine ganze Reihe ausgedehnter Verbrauchsmöglichkeiten ergeben würde. Die Beschleunigung von Oxydations- und Verbrennungsprozessen ist ja in vielen Fällen ein rege erstrebtes Ziel. Wird doch heute schon in manchen Stahlwerken elektrolytischer Sauerstoff versuchsweise an Stelle der Luft beim Bessemern verwendet. Selbst bei verschiedenen Hochofenprozessen hat man an die Anwendung desselben gedacht, wenn man sich auch der Schwierigkeiten vollauf bewusst ist, die hierdurch in der Auswahl des Ofenmaterials entstehen würden.

In der Glasindustrie haben Versuche gezeigt, dass durch Einleiten von Sauerstoff in die flüssige Gasmasse ohne Beeinträchtigung der Glasqualität 40 bis 50% an Arbeit, Zeit, Brennstoff und Abnutzung erspart werden können. Eine ausgedehnte Anwendung des Sauerstoffs in der Schwefelsäureerzeugung nach dem Kontaktverfahren ist wohl auch nur eine Frage der Zeit.

In der organischen Technologie wird Sauerstoff schon mehrfach verwendet. So dient er z. B. teils als solcher, teils als Ozon zum Altern von alkoholischen Getränken, zur Herstellung von Firnissen, zur Reinigung von Leuchtgas. In neuerer Zeit wurde Sauerstoff zur Milchkonservierung mehrfach versuchsweise in Anwendung gebiacht, in dem die frisch gemolkene Milch unter einem Drucke von 5—6 Atmosphären mit Sauerstoff gesättigt und unter diesem Drucke einige Stunden stehen gelassen wurden. Nach Ermässigen des Druckes auf 2 Atmosphären ist dann die Milch versandtbereit.

Bei der Darstellung des Ozons wird man in allen jenen Fällen Sauerstoff an Stelle von Luft verwenden, in welchen man das Auftreten von Stickstoffverbindungen in den mit Ozon zu behandelnden Produkten vermeiden will.

Endlich wird komprimierter Sauerstoff in der Medizin und Hygiene mehrfach gebraucht, insbesondere zur Luftverbesserung in Räumen, wo eine Lufterneuerung nicht möglich ist, also z. B. in Bergwerken und bei Bränden, oder unter Umständen, wo zu stark verdünnte Luft die Atmung, wie z. B. bei Ballonfahrten, erschwert.

Auf eine Besprechung der Analyse der für unseren Gegenstand in Frage kommenden Gase einzugehen, würde wohl den Rahmen dieser Veröffentlichung überschreiten, und sei diesbezüglich auf die zahlreichen Spezialwerke verwiesen.[1])

Es erübrigt daher dem Verfasser nur noch die angenehme Pflicht, den Herren Dr. Hammerschmidt-Nürnberg, Dr. Schmidt-Zürich und M. U. Schoop-Köln für die Beschaffung von Originalmaterial, und Herrn Dr. Abel-Wien für freundliche Unterstützung beim Lesen der Korrekturen herzlichst zu danken.

---

1) Bunsen: Gasometrische Methoden. — W. Hempel: Gasanalytische Methoden, II. Auflage, 1890. — Cl. Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse, III. Auflage, 1901. — B. Neumann: Gasanalyse und Gasvolumetrie, 1901.

V. Anhang.

Tabelle XII.

Reduktion der Gasvolumina auf einen Barometerstand von 760 mm.

(Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, I [1899] Anhang, pag. 12—17). Die am Barometer abgelesene Zahl ist für Temperaturen von 0—12° um 1 mm, für 13—19° um 2 mm, für 20—25° um 3 mm zu vermindern.

760	730	732	734	736	738	740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	762	764	766	768	770	760
1	0,961	0,963	0,966	0,968	0,971	0,974	0,976	0,979	0,982	0,984	0,987	0,989	0,992	0,995	0,997	1,003	1,005	1,008	1,011	1,013	1
2	1,921	1,926	1,932	1,937	1,942	1,947	1,953	1,958	1,963	1,968	1,974	1,979	1,984	1,989	1,995	2,005	2,011	2,016	2,021	2,026	2
3	2,882	2,889	2,898	2,905	2,913	2,921	2,929	2,937	2,945	2,953	2,960	2,968	2,976	2,984	2,992	3,007	3,016	3,024	3,032	3,039	3
4	3,842	3,852	3,864	3,874	3,884	3,895	3,905	3,916	3,926	3,937	3,947	3,958	3,968	3,979	3,990	4,010	4,021	4,032	4,042	4,052	4
5	4,803	4,816	4,830	4,842	4,855	4,868	4,882	4,895	4,908	4,921	4,934	4,947	4,960	4,974	4,987	5,013	5,026	5,040	5,053	5,066	5
6	5,763	5,779	5,796	5,810	5,826	5,842	5,858	5,874	5,890	5,905	5,921	5,937	5,952	5,968	5,984	6,016	6,032	6,047	6,063	6,079	6
7	6,724	6,742	6,762	6,779	6,797	6,816	6,834	6,853	6,871	6,889	6,908	6,926	6,944	6,963	6,982	7,018	7,037	7,055	7,074	7,092	7
8	7,684	7,705	7,728	7,747	7,768	7,790	7,810	7,832	7,853	7,874	7,894	7,916	7,936	7,958	7,979	8,021	8,042	8,063	8,084	8,106	8
9	8,645	8,668	8,693	8,716	8,739	8,763	8,787	8,811	8,834	8,858	8,881	8,905	8,929	8,952	8,977	9,023	9,048	9,071	9,095	9,119	9
10	9,61	9,63	9,66	9,68	9,71	9,74	9,76	9,79	9,82	9,84	9,87	9,89	9,92	9,95	9,97	10,03	10,05	10,08	10,11	10,13	10
20	19,21	19,26	19,32	19,37	19,42	19,47	19,53	19,58	19,63	19,68	19,74	19,79	19,84	19,89	19,95	20,05	20,11	20,16	20,21	20,26	20
30	28,82	28,89	28,97	29,05	29,13	29,21	29,29	29,37	29,45	29,53	29,60	29,68	29,76	29,84	29,92	30,07	30,16	30,24	30,32	30,39	30
40	38,42	38,52	38,64	38,74	38,84	38,95	39,05	39,16	39,26	39,37	39,47	39,58	39,68	39,79	39,90	40,01	40,21	40,32	40,42	40,52	40
50	48,03	48,16	48,30	48,42	48,55	48,68	48,82	48,95	49,08	49,21	49,34	49,47	49,60	49,74	49,87	50,13	50,26	50,40	50,53	50,66	50
60	57,63	57,79	57,95	58,10	58,26	58,42	58,58	58,74	58,90	59,05	59,21	59,37	59,52	59,68	59,84	60,16	60,32	60,47	60,63	60,79	60
70	67,24	67,42	67,61	67,79	67,97	68,16	68,34	68,53	68,71	68,89	69,08	69,26	69,44	69,63	69,82	70,18	70,37	70,55	70,74	70,92	70
80	76,84	77,05	77,27	77,47	77,68	77,90	78,10	78,32	78,53	78,74	78,94	79,16	79,36	79,58	79,79	80,21	80,42	80,63	80,84	81,06	80
90	86,45	86,68	86,93	87,16	87,39	87,63	87,87	88,11	88,34	88,58	88,81	89,05	89,29	89,52	89,77	90,23	90,48	90,71	90,95	91,19	90
100	96,05	96,32	96,58	96,84	97,11	97,37	97,36	97,89	98,16	98,42	98,68	98,95	99,21	99,47	99,74	100,26	100,53	100,79	101,05	101,32	100

Tabelle XIII.

Reduktion der Gasvolumina auf die Temperatur von 0° C.

(Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I [1899] Anhang, pag. 6—11.)

ccm bei 0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	ccm bei 0°
1	0,996	0,993	0,989	0,986	0,982	0,978	0,975	0,972	0,968	0,965	0,961	0,958	0,955	0,951	0,948	1
2	1,993	1,985	1,978	1,971	1,964	1,957	1,950	1,943	1,936	1,929	1,923	1,916	1,909	1,903	1,896	2
3	2,989	2,978	2,967	2,957	2,946	2,936	2,925	2,915	2,904	2,894	2,884	2,874	2,864	2,854	2,844	3
4	3,985	3,971	3,956	3,942	3,928	3,914	3,900	3,886	3,872	3,859	3,845	3,832	3,818	3,805	3,792	4
5	4,982	4,964	4,946	4,928	4,910	4,893	4,875	4,858	4,841	4,824	4,807	4,790	4,773	4,757	4,740	5
6	5,978	5,956	5,935	5,913	5,892	5,871	5,850	5,830	5,809	5,788	5,768	5,747	5,728	5,708	5,688	6
7	6,974	6,949	6,924	6,899	6,874	6,850	6,825	6,801	6,777	6,753	6,729	6,705	6,682	6,659	6,636	7
8	7,970	7,942	7,913	7,885	7,856	7,828	7,800	7,773	7,745	7,718	7,690	7,663	7,637	7,610	7,584	8
9	8,967	8,934	8,902	8,870	8,838	8,807	8,775	8,744	8,713	8,682	8,652	8,621	8,591	8,562	8,532	9
10	9,963	9,927	9,891	9,856	9,820	9,785	9,750	9,716	9,681	9,647	9,613	9,579	9,546	9,513	9,480	10
20	19,93	19,85	19,78	19,71	19,64	19,57	19,50	19,43	19,36	19,29	19,23	19,16	19,09	19,03	18,96	20
30	29,89	29,78	29,67	29,57	29,46	29,36	29,25	29,15	29,04	28,94	28,84	28,74	28,64	28,54	28,44	30
40	39,85	39,71	39,56	39,42	39,28	39,14	39,00	38,86	38,72	38,59	38,45	38,32	38,18	38,05	37,92	40
50	49,82	49,64	49,46	49,28	49,10	48,93	48,75	48,58	48,41	48,24	48,07	47,90	47,73	47,57	47,40	50
60	59,78	59,56	59,35	59,13	58,92	58,71	58,50	58,30	58,09	57,88	57,68	57,47	57,28	57,08	56,88	60
70	69,74	69,49	69,24	68,99	68,74	68,50	68,25	68,01	67,77	67,53	67,29	67,05	66,82	66,59	66,36	70
80	79,70	79,42	79,13	78,85	78,56	78,28	78,00	77,73	77,45	77,18	76,90	76,63	76,37	76,10	75,84	80
90	89,67	89,34	89,02	88,70	88,38	88,07	87,75	87,44	87,13	86,82	86,52	86,21	85,92	85,62	85,32	90
100	99,63	99,27	98,91	98,56	98,20	97,85	97,50	97,16	96,81	96,47	96,13	95,79	95,46	95,13	94,80	100

Tabelle XIII (Fortsetzung).

ccm bei 0°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	ccm bei 0°
1	0,945	0,941	0,938	0,935	0,932	0,929	0,926	0,922	0,919	0,916	0,913	0,910	0,907	0,904	1
2	1,889	1,883	1,876	1,869	1,864	1,857	1,851	1,845	1,839	1,832	1,826	1,820	1,814	1,808	2
3	2,834	2,824	2,815	2,805	2,795	2,786	2,777	2,767	2,758	2,749	2,739	2,730	2,721	2,712	3
4	3,779	3,766	3,753	3,740	3,727	3,714	3,702	3,690	3,677	3,665	3,652	3,640	3,628	3,616	4
5	4,724	4,707	4,691	4,675	4,659	4,643	4,628	4,612	4,597	4,581	4,566	4,551	4,535	4,520	5
6	5,668	5,648	5,629	5,609	5,591	5,572	5,553	5,534	5,516	5,497	5,479	5,461	5,442	5,424	6
7	6,613	6,590	6,567	6,544	6,523	6,500	6,479	6,457	6,435	6,413	6,392	6,371	6,349	6,328	7
8	7,558	7,531	7,506	7,479	7,454	7,429	7,404	7,379	7,354	7,330	7,305	7,281	7,256	7,232	8
9	8,502	8,472	8,444	8,414	8,386	8,357	8,330	8,302	8,274	8,246	8,218	8,191	8,163	8,136	9
10	9,447	9,414	9,382	9,349	9,318	9,286	9,255	9,224	9,193	9,162	9,131	9,101	9,070	9,040	10
20	18,89	18,83	18,76	18,69	18,64	18,57	18,51	18,45	18,39	18,32	18,26	18,20	18,14	18,08	20
30	28,34	28,24	28,15	28,05	27,95	27,86	27,77	27,67	27,58	27,49	27,39	27,30	27,21	27,12	30
40	37.79	37,66	37,53	37,40	37,27	37,14	37,02	36,90	36,77	36'65	36,52	36,40	36,28	36,16	40
50	47,24	47,07	46,91	46,75	46,59	46,43	46,28	46,12	45,97	45,81	45,66	45,51	45,35	45,20	50
60	56,68	56,48	56.29	56,09	55,91	55,72	55,53	55,34	55,16	54,97	54,79	54,61	54,42	54,24	60
70	66,13	65,90	65,67	65,44	65,23	65,00	64,79	64,57	64,35	64,13	63,92	63,71	63,49	63,28	70
80	75.58	75,31	75,06	74,79	74,54	74,29	74,04	73,79	73,54	73,30	73,05	72,81	72,56	72,32	80
90	85,02	84,72	84,44	84,14	83,86	83,57	83,30	83,02	82,74	82,46	82,18	81,91	81,63	81,36	90
100	94,47	94,14	93,82	93,49	93,18	92,86	92,55	92,24	91,93	91,62	91,31	91,01	90,70	90,40	100

Tabelle XIV.

Tension des Wasserdampfes in Millimeter Quecksilber für die Temperaturen von —2° bis +35° C.

(Nach Regnault's Messungen berechnet von Broch, siehe Trav. et Mém. du Bur. intern. des Poids et Mes. I. A. pag. 33. 1881.)

°C	Tension mm	°C	Tension mm	°C	Tension mm	°C	Tension mm	°C	Tension mm
— 2,0	3,950	+ 1,7	5,161	+ 5,3	6,643	+ 9,0	8,548	+ 12,7	10,921
1,9	3,979	1,8	5,198	5,4	6,689	9,1	8,606	12,8	10,993
1,8	4,008	+ 1,9	5,235	5,5	6,736	9,2	8,664	+ 12,9	11,065
1,7	4,038			5,6	6,782	9,3	8,722		
1,6	4,067	+ 2,0	5,272	5,7	6,829	9,4	8,781	+ 13,0	11,137
1,5	4,097	2,1	5,309	5,8	6,876	9,5	8,840	13,1	11,210
1,4	4,127	2,2	5,347	+ 5,9	6,924	9,6	8,899	13,2	11,283
1,3	4,157	2,3	5,385			9,7	8,959	13,3	11,356
1,2	4,188	2,4	5,424	+ 6,0	6,971	9,8	9,019	13,4	11,430
— 1,1	4,218	2,5	5,462	6,1	7,020	+ 9,9	9,079	13,5	11,505
		2,6	5,501	6,2	7,068			13,6	11,580
— 1,0	4,249	2,7	5,540	6,3	7,117	+ 10,0	9,140	13,7	11,655
0,9	4,280	2,8	5,579	6,4	7,166	10,1	9,201	13,8	11,731
0,8	4,312	+ 2,9	5,618	6,5	7,215	10,2	9,262	+ 13,9	11,807
0,7	4,343			6,6	7,265	10,3	9,324		
0,6	4,375	+ 3,0	5,658	6,7	7,314	10,4	9,386	+ 14,0	11,884
0,5	4,406	3,1	5,698	6,8	7,365	10,5	9,449	14,1	11,960
0,4	4,438	3,2	5,738	+ 6,9	7,415	10,6	9,512	14,2	12,038
0,3	4,471	3,3	5,779			10,7	9,575	14,3	12,116
0,2	4,503	3,4	5,820	+ 7,0	7,466	10,8	9,639	14,4	12,194
— 0,1	4,536	3,5	5,860	7,1	7,517	+ 10,9	9,703	14,5	12,273
		3,6	5,902	7,2	7,568			14,6	12,352
0,0	4,569	3,7	5,943	7,3	7,620	+ 11,0	9,767	14,7	12,432
+ 0,1	4,602	3,8	5,985	7,4	7,672	11,1	9,832	14,8	12,512
0,2	4,635	+ 3,9	6,027	7,5	7,725	11,2	9,897	+ 14,9	12,593
0,3	4,668			7,6	7,777	11,3	9,962		
0,4	4,702	+ 4,0	6,069	7,7	7,830	11,4	10,028	+ 15,0	12,674
0,5	4,736	4,1	6,112	7,8	7,883	11,5	10,095	15,1	12,755
0,6	4,770	4,2	6,155	+ 7,9	7,937	11,6	10,161	15,2	12,837
0,7	4,805	4,3	6,198			11,7	10,228	15,3	12,920
0,8	4,839	4,4	6,241	+ 8,0	7,991	11,8	10,296	15,4	13,003
+ 0,9	4,874	4,5	6,285	8,1	8,045	+ 11,9	10,364	15,5	13,086
		4,6	6,328	8,2	8,100			15,6	13,170
+ 1,0	4,909	4,7	6,373	8,3	8,155	+ 12,0	10,432	15,7	13,254
1,1	4,944	4,8	6,417	8,4	8,210	12,1	10,501	15,8	13,339
1,2	4,980	+ 4,9	6,462	8,5	8,266	12,2	10,570	+ 15,9	13,424
1,3	5,016			8,6	8,321	12,3	10,639		
1,4	5,052	+ 5,0	6,507	8,7	8,378	12,4	10,709	+ 16,0	13,510
1,5	5,088	5,1	6,552	8,8	8,434	12,5	10,780	16,1	13,596
+ 1,6	5,124	+ 5,2	6,597	+ 8,9	8,491	+ 12,6	10,850	+ 16,2	13,683

Tabelle XIV (Fortsetzung).

°C	Tension mm
+ 16,3	13,770
16,4	13,858
16,5	13,946
16,6	14,035
16,7	14,124
16,8	14,214
+ 16,9	14,304
+ 17,0	14,395
17,1	14,486
17,2	14,578
17,3	14,670
17,4	14,763
17,5	14,856
17,6	14,950
17,7	15,044
17,8	15,139
+ 17,9	15,234
+ 18,0	15,330
18,1	15,427
18,2	15,524
18,3	15,621
18,4	15,719
18,5	15,818
18,6	15,917
18,7	16,017
18,8	16,117
+ 18,9	16,218
+ 19,0	16,319
19,1	16,421
19,2	16,523
19,3	16,626
19,4	16,730
19,5	16,834
19,6	16,939
19,7	17,044
19,8	17,150
+ 19,9	17,256
+ 20,0	17,363

°C	Tension mm
+ 20,1	17,471
20,2	17,579
20,3	17,688
20,4	17,797
20,5	17,907
20,6	18,018
20,7	18,129
20,8	18,241
+ 20,9	18,353
+ 21,0	18,466
21,1	18,580
21,2	18,694
21,3	18,808
21,4	18,924
21,5	19,040
21,6	19,157
21,7	19,274
21,8	19,392
+ 21,9	19,510
+ 22,0	19,630
22,1	19,750
22,2	19,870
22,3	19,991
22,4	20,113
22,5	20,236
22,6	20,359
22,7	20,482
22,8	20,607
+ 22,9	20,732
+ 23,0	20,858
23,1	20,984
23,2	21,111
23,3	21,239
23,4	21,367
23,5	21,496
23,6	21,626
+ 23,7	21,757

°C	Tension mm
+ 23,8	21,888
+ 23,9	22,020
+ 24,0	22,152
24,1	22,286
24,2	22,420
24,3	22,554
24,4	22,690
24,5	22,826
24,6	22,963
24,7	23,100
24,8	23,239
+ 24,9	23,378
+ 25,0	23,517
25,1	23,658
25,2	23,799
25,3	23,941
25,4	24,084
25,5	24,227
25,6	24,371
25,7	24,516
25,8	24,662
+ 25,9	24,808
+ 26,0	24,956
26,1	25,104
26,2	25,252
26,3	25,402
26,4	25,552
26,5	25,703
26,6	25,855
26,7	26,008
26,8	26,161
+ 26,9	26,316
+ 27,0	26,470
27,1	26,626
27,2	26,783
27,3	26,940
+ 27,4	27,099

°C	Tension mm
+ 27,5	27,258
27,6	27,418
27,7	27,578
27,8	27,740
+ 27,9	27,902
+ 28,0	28,065
28,1	28,229
28,2	28,394
28,3	28,560
28,4	28,726
28,5	28,894
28,6	29,062
28,7	29,231
28,8	29,401
+ 28,9	29,572
+ 29,0	29,744
29,1	29,916
29,2	30,090
29,3	30,264
29,4	30,440
29,5	30,616
29,6	30,793
29,7	30,971
29,8	31,149
+ 29,9	31,329
+ 30,0	31,510
30,1	31,691
30,2	31,873
30,3	32,057
30,4	32,241
30,5	32,426
30,6	32,612
30,7	32,800
30,8	32,988
+ 30,9	33,176
+ 31,0	33,366
+ 31,1	33,557

°C	Tension mm
+ 31,2	33,749
31,3	33,942
31,4	34,136
31,5	34,330
31,6	34,526
31,7	34,722
31,8	34,920
+ 31,9	35,119
+ 32,0	35,318
32,1	35,519
32,2	35,720
32,3	35,923
32,4	36,126
32,5	36,331
32,6	36,536
32,7	36,743
32,8	36,950
+ 32,9	37,159
+ 33,0	37,369
33,1	37,580
33,2	37,791
33,3	38,004
33,4	38,218
33,5	38,433
33,6	38,649
33,7	38,866
33,8	39,084
+ 33,9	39,303
+ 34,0	39,523
34,1	39,744
34,2	39,966
34,3	40,190
34,4	40,414
34,5	40,640
34,6	40,866
34,7	41,094
34,8	41,323
+ 34,9	41,553

Tabelle XV.

Leitvermögen der Elektrolyte, welche bei der technischen Elektrolyse des Wassers in Frage kommen.[1]

Die Tabelle bezieht sich auf eine Temperatur der Lösungen von 18° C.

P = Gewichtsprozente des wasserfreien Elektrolyten in 100 Teilen der Lösung.

η = Anzahl g-Äquivalente in ccm der Lösung; bei der Rechnung nach g-Äquivalenten und Liter ist also $m = 1000\ \eta$ die Konzentration oder $v = \frac{1}{m}$ die Verdünnung.

s = Spezifisches Gewicht der Lösung bei 18°, resp. 15° C. bezogen auf Wasser von 4° C.

$\varkappa_{18}$ = Leitvermögen in $\frac{1}{\Omega\ \text{cm}}$ bei 18° C.

Der Temperaturkoeffizient giebt in Bruchteilen von $\varkappa_{18}$ die Änderung von $\varkappa$ auf + 1° und zwar die mittlere Änderung zwischen 18° und 26°.

Interpolierte Werte sind eingeklammert.

Elektrolyt	P	$1000\ \eta$ (m; $1/v$)	$s\frac{t}{4}$	$10^4\ \varkappa_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$
	%	g-Äqu. in l	$t = 18°$		
Na_2CO_3	5	0,991	1,0511	451	0,0252
	10	2,082	1,1044	705	0,0271
	15	3,277	1,1590	836	0,0294
			$t = 15°$		
K_2CO_3	5	0,756	1,0499	561	0,0221
	10	1,579	1,0919	1038	0,0212
	20	3,448	1,1920	1806	0,0210
	30	5,641	1,3002	2222	0,0219
	40	8,198	1,4170	2168	0,0246
	50	11,157	1,5428	1469	0,0318
			$t = 18°$		
H_2SO_4	5	1,053	1,0331	2085	0,0121
	10	2,176	1,0673	3915	0,0128
	15	3,376	1,1036	5432	0,0136
	20	4,655	1,1414	6527	0,0145
	25	6,019	1,1807	7171	0,0154
	30	7,468	1,2207	7388	0,0162
	35	9,011	1,2625	7243	0,0170
	40	10,649	1,3056	6800	0,0178
	(45)	12,396	1,3508	6146	0,0186
	50	14,258	1,3984	5405	0,0193
	(55)	16,248	1,4487	4576	0,0201
	60	18,375	1,5019	3726	0,0213
	65	20,177	1,5577	2905	0,0230
	70	23,047	1,6146	2157	0,0256

1) Ausgezogen aus: Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. 1898. Teubner, Leipzig.

Elektrolyt	P	1000 η (m; $1/r$)	$s t_4'$	$10^4 \varkappa_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$
	%	g-Äqu. in l	$t = 18^0$		
H_2SO_4	75	25,592	1,6734	1522	0,0291
	80	28,25	1,7320	1105	0,0349
	85	30,90	1,7827	980	0,0365
	90	33,34	1,8167	1075	0,0320
	95	35,58	1,8368	1025	0,0279
			$t = 15^0$		
NaOH	2,5	0,641	(1,0280)	1087	0,0194
	5	1,319	1,0568	1969	0,0201
	10	2,779	1,1131	3124	0,0217
	(15)	4,381	1,1700	3463	0,0249
	20	6,122	1,2262	3270	0,0299
	(25)	8,002	1,2823	2717	0,0368
	30	10,015	1,3374	2022	0,0450
	(35)	12,150	1,3907	1507	0,0551
	40	14,400	1,4421	1164	0,0648
	42	15,323	1,4615	1065	0,0691
			$t = 15^6$		
KOH	4,2	0,777	1,0382	1464	0,0187
	8,4	1,612	1,0776	2723	0,0186
	(12,6)	2,508	1,1177	3763	0,0188
	16,8	3,467	1,1588	4558	0,0193
	(21,0)	4,491	1,2008	5106	0,0199
	25,2	5,583	1,2439	5403	0,0209
	(29,4)	6,744	1,2880	5434	0,0221
	33,6	7,978	1,3332	5221	0,0236
	(37,8)	9,292	1,3802	4790	0,0257
	42,0	10,695	1,4298	4212	0,0283